



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 ³ A61K 7/16; C01B 33/18⁷	A1	(11) 国際公開番号 WO 84/ 03438 (43) 国際公開日 1984年9月13日 (13. 09. 84)
(21) 国際出願番号 PCT/JP84/00070 (22) 国際出願日 1984年2月28日 (28. 02. 84) (31) 優先権主張番号 特願昭58-36283 (32) 優先日 1983年3月4日 (04. 03. 83) (33) 優先権主張国 JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 多木化学株式会社 (TAKI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP] 〒675-01 兵庫県加古川市別府町緑町2番地 Hyogo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/ 出願人 (米国についてのみ) 新保昭三 (SHINPO, Shozo) [JP/JP] 〒675-11 兵庫県加古郡稲美町加古4042 Hyogo, (JP) 伏野哲夫 (FUSHINO, Tetsuo) [JP/JP] 〒676 兵庫県高砂市荒井町御旅1-19-19 Hyogo, (JP) 八條明裕 (HACHIJO, Akihiro) [JP/JP] 〒673-02 兵庫県神戸市押部谷西盛566-1519 Hyogo, (JP) 大津昌三 (OHTSU, Shozo) [JP/JP] 〒675-01 兵庫県加古川市別府町元町13 Hyogo, (JP) (74) 代理人 弁理士 安達光雄 (ADACHI, Mitsuo) 〒550 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目22番32号 Osaka, (JP) (81) 指定国 DE, FR (欧州特許), GB, US. 添付公開書類 国際調査報告書		
(54) Title: SILICA BASE FOR DENTIFRICE AND PROCESS FOR ITS PREPARATION (54) 発明の名称 歯磨用シリカ基剤及びその製造方法 (57) Abstract Silica base for dentifrice having excellent transparency and prolonged stability, desired abrasive ability, specific surface area of 270 to 500 m²/g (according to the BET method) or 5 to 60 m²/g (according to the CTAB method), and a refractive index of 1.455 to 1.470 and showing, after baking at 1100 C, a substantially amorphous X ray diffraction pattern, which can be prepared by reacting an alkali metal silicate solution with hydrochloric or sulfuric acid in the presence of an electrolyte, controlling the ratio of the rate of adding chloride or sulfate ion in a silica-precipitating step in which the pH of the reaction system is up to 10.0 to that in an acidifying step in which the pH is adjusted to 3.5 or less at the completion of the reaction to at least 3 : 2, and completing the acidifying step within 30 minutes. (57) 要約 透明性、経時安定性に優れ、且つ所望する研磨力を有し、BET法、CTAB法による比表面積が、各々270~500m²/g、5~60 m²/gであり、1100°C焼成後のX線回折が実質的に無定形であり、且つ屈折率が1.455~1.470を有する歯磨用シリカ基剤であって、アルカリ金属ケイ酸塩溶液を電解質物質の存在下で塩酸または硫酸と反応を行ない、反応系pHを10.0とするまでのシリカ析出工程と反応終了時pHを3.5以下とする酸性化工程の各々の工程に於いて、塩素イオンまたは硫酸イオンの添加速度比を少なくとも3 : 2とし、更に酸性化工程を30分以内で行なうことにより製造することができる。		

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AT	オーストリア	FR	フランス	ML	マリ
AU	オーストラリア	GA	ガボン	MR	モーリタニア
BB	バルバドス	GB	イギリス	MW	マラウイ
BE	ベルギー	HU	ハンガリー	NL	オランダ
BR	ブラジル	IT	イタリア	NO	ノルウェー
BG	ブルガリア	JP	日本	RO	ルーマニア
CF	中央アフリカ共和国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SD	スーダン
CG	コンゴ	KR	大韓民国	SE	スウェーデン
CH	スイス	LI	リヒテンシュタイン	SN	セネガル
CM	カメルーン	LK	スリランカ	SU	ソビエト連邦
DE	西ドイツ	LU	ルクセンブルグ	TD	チャード
DK	デンマーク	MC	モナコ	TG	トーゴ
FI	フィンランド	MG	マダガスカル	US	米国

明 細 書

歯磨用シリカ基剤及びその製造方法

技 術 分 野

本発明は歯磨用シリカ基剤に関する。殊に従来にない優れた透明性とその経時安定性に富み、且つ所望する研磨力を有する透明歯磨用シリカ基剤に関する。

背 景 技 術

透明歯磨はその透明度からくる清涼感から歯をきれいにするというイメージを高め、近年、種々の製品が開発され、市販されているが、この透明歯磨に用いられるシリカ基剤は、透明感を附与するため、歯磨基剤として本来の目的を逸脱した研磨力のほとんどないものを使用したり、一方透明歯磨の透明性は、歯磨の透明練成分とシリカ基剤とを練り合せた時、両方の屈折率が近似していることが必要であるが、後者の物性のバラツキやその安定性が悪い為に、製品の透明性が悪かったり、経時的に変化し、商品として安定した透明歯磨を得ることができないのが現状である。

ところで、透明歯磨用シリカ基剤として適切な研磨力を有するシリカ基剤の製法は、かなり多く提案されている。例えば、特公昭49-11159号公報記載の方法は、歯磨基剤として研磨性のない不適切な市販の非晶質超微粒子ケイ酸を水あるいは稀薄なアルカリ金属無機塩水溶液の湿潤状態で500~1000℃に焼成し、粉碎する方法に関するものである。この方法によれば確かに歯磨用基剤としてその研磨性を附与できるが、研磨力が

応々にして高きに過ぎ、歯を傷つけやすく、透明性に優れた基剤は得難く、得られた基剤の安定性も変化し易いものであり、且つ製造上、工業的に安価に製造することは困難である。

更にまた、特開昭 51-12869 号及び特開昭 51-136841 号公報記載の発明のシリカも研磨性附与を目的とするものであるが、歯磨の透明練成分との練り安定性も充分とは言難い。特公昭 48-14935 号公報記載の発明は、屈折率 1.40~1.47、吸液量 1.5 cc 以下、粒子径約 0.01~0.5 ミクロンの物性を有するシリカを含有した透明歯磨を開示するものであるが、ここに開示された方法により製造したシリカの後述する BET 法による表面積は 150 m^2/g 、CTAB 法による表面積は 82 m^2/g であり、これを湿潤剤と混練して保存した場合、濁度が保存日数とともに大きく増大し、練り安定性が次第に悪化する。

尚、本発明者らの一人は、特公昭 49-8640 号公報及び特公昭 52-15078 号公報に於て、弗素イオンを介在させることにより、シリカの屈折率を調整する方法を提案したが、透明歯磨用基剤として透明性に若干問題があり、経時安定性も優れたものではなかった。

このように従来公知のシリカは、歯磨基剤として具有すべき条件である研磨性、経時安定性、透明歯磨基剤としての透明感、換云すれば、濁度のいずれかに於て欠点を有し、満足すべきものは存在しなかった。

本発明者らは上記欠点を有するシリカ基剤についてその研磨性、透明性と経時安定性に関して長年にわたり綿密な計画のもとに鋭意研究を重ねた結果、驚くべきことに歯磨練成分に以下



に詳述する本発明のシリカ基剤を含有させた場合、適度の研磨力と水と同程度の透明性を有し、且つ長期保存安定性に優れた透明歯磨を得ることができることをつきとめた。

本発明において透明性とは、後述の如く、屈折率の異なる二種の溶液、例えばグリセリンと水とを種々適当な割合で混合し、種々の屈折率を有する分散媒を調整し、各分散媒の一定量中に一定量のシリカ基剤を混合分散させ、必要に応じて脱気し、各々の屈折率と濁度を測定し、この両方をパラメーターとする曲線を描き、その曲線の最小濁度をもって表わすが、この透明性に関与する要因について本発明者らは、あらゆる角度から細部にわたって鋭意研究を行なった結果、シリカ基剤自体が有する細孔が大きく関与することをつきとめ、本発明を完成したものである。

発 明 の 開 示

即ち、本発明はBET法による比表面積が $270 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ （無水物）であって、且つCTAB法による比表面積が $5 \sim 60 \text{ m}^2/\text{g}$ （無水物）を有し、 1100°C 焼成後のX線回折が実質的に無定形であり、屈折率が $1.455 \sim 1.470$ である歯磨用シリカ基剤に関する。

そこで先ず、本発明を更に詳細に説明するに当り、本発明に用いる用語、BET法による比表面積、CTAB法による比表面積、屈折率、 1100°C 焼成後のX線回折及び研磨減量について説明する。

1) BET法による比表面積測定法

液体窒素を冷却剤に用い、 -196°C における窒素ガス吸着



量から分子断面積を $16.2 \text{ \AA}^2$ として B E T 法により無水物グラム当りの表面積を算出する。

試料の脱ガスは真空度 $1 \times 10^{-5} \text{ mm Hg}$ 、 140°C で 60 分間行なう。

2) C T A B 法による比表面積測定法

試料表面に臭化セチルメチルアンモニウム (C T A B) を水溶液中で飽和吸着させ、その吸着量から分子断面積を $35 \text{ \AA}^2$ として無水物グラム当りの表面積を算出する。

水分既知の試料 1 g を 300 ml 容共栓付三角フラスコに秤取し、0.55 % の C T A B 溶液 100 ml を加え、N/10 NaOH 溶液で PH 9.0 に調整した後、マグネチックスターラーで 2 時間攪拌する。

その懸濁液を遠心沉降させ上澄液 10 ml を滴定用として 300 ml 容三角フラスコに取り、イオン交換水 50 ml、クロロホルム 25 ml、ブロモフェノールブルー指示薬を加え、予め C T A B 標準溶液で標定されたスルフォコハク酸ジオクチルナトリウム溶液 (エーロゾル O T) で滴定を行なう。

クロロホルム層が無色になり、水層が僅かに黄色になった時点を終点としてエーロゾル O T 溶液の滴定量 $V_2 \text{ ml}$ を求める。

次いで吸着操作前の C T A B 溶液の 10 ml を同様の操作で滴定を行ない、エーロゾル O T 溶液の滴定量 $V_1 \text{ ml}$ を求める。

無水物グラム当りの表面積 ($S \text{ m}^2/\text{g}$) を次式により算出する。

$$S = \frac{5.78 \times (V_1 - V_2) \times a}{X}$$



但し X : 試料の無水物換算量 (g)

a : エーロゾル溶液 1 ml に相当する CTAB 量 (mg)

3) 屈折率

グリセリンと水を適当量混合し、種々の屈折率をもつ分散媒を調整し、各分散媒 35 g 中に試料 15 g を分散させ、真空攪拌攪潰機を用いて 10 分間脱泡混合させる。

この混合物の 25 °C における屈折率と濁度を測定し、屈折率－濁度曲線をえがき、濁度が最少となる時の混合物の屈折率を試料の屈折率とする。

屈折率測定には、アッペの屈折計を用い、濁度測定には積分球式濁度計を用い、試料厚み 1 mm のときの透過度から濁度を求める。

4) 1100°C 焼成後の X 線回折

試料約 5 g を白金皿にとり、1100°C の電気炉中で 1 時間焼成したのち、X 線回折装置を用いてその回折パターンを解析する。

5) 研磨減量

水平往復ブラッシング式研磨機を使用し、微粉末シリカ 25 % を含む 60 % グリセリン水溶液を表面平滑なしんちゅう板上に載せ荷重 500 g をかけて 18000 回研磨した後しんちゅう板の減量を測定し、これを研磨減量とする。

尚、本発明に於て無水物とは乾燥粉碎後の微粉末シリカを 105°C でほぼ恒量になるまで大略 2 時間以上乾燥したシリカを言う。

本発明の歯磨用シリカ基剤の製法について詳細に説明する。



本発明に用いられるアルカリ金属ケイ酸塩としては、ナトリウム、カリウム及びリチウムのケイ酸塩を挙げることができるが、比較的安価な点からケイ酸ナトリウムが一般的である。そのモル比、即ち $\text{SiO}_2/\text{X}_2\text{O}$ (但し X はアルカリ金属を示す) は、2 ~ 4 の範囲のアルカリ金属ケイ酸塩を用いることができる。また本発明においてアルカリ金属ケイ酸塩の酸性化剤として塩酸または硫酸を用いるが、これらの酸を添加する際のアルカリ金属ケイ酸塩溶液の SiO_2 濃度に関しては、5 ~ 15 重量% 程度また酸濃度も 5 ~ 15 重量% 程度が製造上好ましく、原料濃度は他の条件を適宜選択することによりこの範囲内で目的とする本発明のシリカ基剤の物性を附与することができる。

次いで、本発明に使用する電解質物質としては、アルカリ金属の鉱酸塩が好ましく、例えばナトリウム、カリウム等の鉱酸塩であり、塩化ナトリウム、塩化カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム等を例示することができる。又、その使用量に関しては、シリカ基剤の研磨性との関係から SiO_2 に対して 10 ~ 60 重量% の範囲内で適宜用いられる。

ところで本発明は、先ず電解質物質の存在下でアルカリ金属ケイ酸塩溶液と塩酸または硫酸とを反応させるものであるが、その実施態様として、電解質物質を予めアルカリ金属ケイ酸塩溶液に含有させることが、シリカ基剤の研磨性を附与することから好ましいが、電解質量、反応温度、反応時間等を適宜選択することにより、塩酸又は硫酸に電解質を添加し、



反応させることをさまたげるものではない。電解質物質を予めアルカリ金属ケイ酸塩溶液に含有させる通常の態様としては、先ず各種の濃度と組成比を有するアルカリ金属ケイ酸塩溶液と電解質物質溶液とを同時にもしくは別個に適当な反応槽に仕込んでよいし、予め電解質を混合溶解せしめたアルカリ金属ケイ酸塩溶液を反応槽に導入してもよい。尚、導入に際し所望するシリカ基剤の研磨性との兼ね合いから、充分なる攪拌下のもとで、電解質量、シリカ折出工程での酸の添加速度等との有機的な関連のもとで反応温度は $60\sim 100^{\circ}\text{C}$ で行うのが好ましい。

さて、本発明のシリカ基剤の製法の骨子は、反応系 PH を $1.0.0$ とするまでのシリカ折出工程と反応終了時 PH を 3.5 以下とする酸性化工程の二工程からなり、且つ酸性化工程とシリカ折出工程の塩素イオンまたは硫酸イオンの添加速度比が少なくとも $3:2$ であり、且つ酸性化工程を 30 分以内で行うことにある。

本発明でいうシリカ折出工程とはアルカリ金属ケイ酸塩溶液中のシリカ (SiO_2) 分を 95% 以上折出させる工程をいい、通常このシリカ折出工程は塩酸または硫酸の添加時間を 40 分 ~ 4 時間の範囲内で行うのが好ましく、電解質量、反応温度等との条件から上記範囲内で適宜反応させることができ、通常工業的には $1\sim 2$ 時間で行うのが生産上より望ましい。

ところで本発明の酸性化工程はシリカの大部分が折出し終わった反応系 PH $1.0.0$ から PH 3.5 以下になるまでの塩酸または硫酸を添加する工程である。研磨性のそれ程高くない歯磨



用シリカ基剤を製造する場合、大きな問題とはならないが、かなり高い研磨性を附与したい場合、酸性化工程に長時間かけるとその理由は定かでないが、透明性の非常に優れたシリカ基剤が得難くなる。

そこで本発明者らは、このような欠点のない低研磨性から高研磨性の多様な透明歯磨用シリカ基剤を得る方法につき更に検討を加えた結果、上述の如き酸性化工程を 30 分以内で行ない、且つ酸性化工程とシリカ折出工程の塩素イオンまたは硫酸イオンの添加速度化が少なくとも 3 : 2 で行なうことが必要であることを見出した。

即ち、酸性化工程を短時間で行なわしめることにより、前述のシリカ基剤自体の物性は著しく改善され、品質は安定化し、加えて生産性の向上を図ることができる。

ところで、酸性化工程で反応系 PH を 3.5 以下、好ましくは 1.5 ~ 3.0 にすることにより透明歯磨用シリカ基剤の屈折率（グリセリン—水系で測定した値を示す）を 1.455 ~ 1.470 に均一化させることができる。反応系 PH が 3.5 を上廻ると屈折率のバラッキにより透明歯磨用シリカ基剤を得ることができない。

酸性化工程の終了後、反応を均一化させるため熟成を 10 分以上行なってもよいが、特に行なわなくてもよい。

その後は、通常の方法により濾過、水洗を行ない、得られたシリカ基剤を液から分離し、乾燥、粉碎して製品とする。

このようにして得られたシリカ基剤は、BET 法による比表面積が 270 ~ 500 m^2/g （無水物）、且つ C T A B 法によ



る比表面積が $5 \sim 60 \text{ m}^2/\text{g}$ (無水物) を有し、 1100°C 焼成後の X 線回折が無定形を示す屈折率 $1.455 \sim 1.470$ を有するものであり、最低濁度が 0.05 以下の透明性に優れ、且つ経時安定性の良好な基剤であり、研磨減量が $2 \sim 90 \text{ mg}$ の範囲内にある任意の研磨性をもつ、殊に透明歯磨用シリカ基剤として有用なシリカを得ることができる。

以上、本発明の透明歯磨用シリカ基剤の一製法について記載したが、別の製法にて BET 法による比表面積が $270 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ (無水物)、且つ C T A B 法による比表面積が $5 \sim 60 \text{ m}^2/\text{g}$ (無水物) を有し、 1100°C 焼成後の X 線回折が無定形を示すシリカ基剤が得られるとしても、その基剤が透明性並びに経時安定性に優れたものであること明白である。更にまた本発明のシリカを製造するに際しては、研磨性を調整するために、あるいは屈折率調整剤としてアルカリ金属ケイ酸塩溶液あるいは塩酸または硫酸等あるいは反応過程時に硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウムあるいはこれらの塩基性塩、弗化ナトリウム、弗化カリウム、弗化アンモニウム等を添加し、使用することは勿論である。

そこで、本発明の歯磨用シリカ基剤の特徴を明瞭にするため、参考例との関係に於て示せば次の如くである。

参考例 1.

150 mm のタービン翼を有する攪拌機を設けた 20 l 容の邪魔板付反応容器に SiO_2 90 g/kg のケイ酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 3.2 \text{ SiO}_2$) 水溶液 10 kg を入れ、反応温度を 50°C



に保持し、9.0 重量% 硫酸を 85 g/min の流速で 42 分間添加し、反応系 PH を 10.0 とした。次いで、9.0 重量% 硫酸を 135 g/min の流速で添加し、10 分後反応系 PH が 5.8 になったとき、硫酸の添加を止め、そのまま 15 分間熟成した。その後、戸過、水洗を繰り返し、得られたウェットケーキを 110℃ の乾燥機中で乾燥後、微粉碎して微粉末シリカを得た。

得られた微粉末シリカは、BET 法比表面積 $295 \text{ m}^2/\text{g}$ 、C T A B 法比表面積 $218 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、1100℃ 焼成後の X 線回折は、 α -クリストバライトを示すものであり、このものは研磨性がほとんどなく、且つ、この基剤を練歯磨に用いた場合、粘性が高くなり、処方上このようなシリカ基剤は、歯磨に用いることはできない。

参考例 2.

参考例 1 で用いた反応容器に SiO_2 110 g/kg、NaCl 4 g/kg を含有するケイ酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2.8 \text{ SiO}_2$) 水溶液 10 kg を入れ、反応温度 65℃ に保持し、10 重量% 硫酸を 107 g/min の流速で添加し、63 分後反応系 PH が 2.1 となったとき、硫酸の添加を止め、そのまま 30 分間熟成した。その後戸過、水洗を繰り返し、得られたウェットケーキを 110℃ の乾燥機中で乾燥後、微粉碎して微粉末シリカを得た。

得られた微粉末シリカは、BET 法比表面積 $380 \text{ m}^2/\text{g}$ 、C T A B 法比表面積 $152 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、1100℃ 焼成後の X 線回折は無定形を示す。このシリカ基剤を透明歯磨に用いた場合、透明感のある歯磨を得ることができるが、歯磨基剤としての必要条件である研磨性に乏しい欠点を有する。



参考例 3.

参考例 1 で用いた反応容器に SiO_2 100 g/kg、 NaCl 15 g/kg を含有するケイ酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 3.1 \text{SiO}_2$) 水溶液 10 kg を入れ、反応温度 75 °C に保持し、10 重量% 硫酸を 44 g/min の流速で 84 分間添加し、反応系 PH を 10.0 とした。次いで 10 重量% 硫酸を 148 g/min の流速で添加し、10 分後、反応系 PH が 4.5 になったとき、硫酸の添加を止め、そのまま 20 分間熟成した。

その後、濾過、水洗を繰り返し、得られたウェットケーキを 110 °C の乾燥機中で乾燥後、微粉碎して微粉末シリカを得た。

得られた微粉末シリカは BET 法比表面積 196 m^2/g 、CTAB 法比表面積 42 m^2/g であり、1100 °C 焼成後の X 線回折は、 α -クリストバライトを示す。このシリカ基剤は、歯磨用として比較的高い研磨性を有するが、濁度が高くまた経時変化も大きく、透明歯磨用シリカ基剤としては充分なものではない。

参考例 4.

参考例 1 で用いた反応容器に SiO_2 100 g/kg、 NaCl 15 g/kg を含有するケイ酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 3.1 \text{SiO}_2$) 水溶液 10 kg を入れ、反応温度 75 °C に保持し、10 重量% 硫酸を 148 g/min の流速で 25 分間添加し、反応系 PH を 10.0 とした。

次いで、10 重量% 硫酸を 44 g/min の流速で添加し、35 分後、反応系 PH が 4.6 になったとき、硫酸の添加を止め、そのまま 20 分間熟成した。その後、濾過、水洗を繰り返し、



得られたウェットケーキを110℃の乾燥機中で乾燥後、微粉碎して微粉末シリカを得た。

得られた微粉末シリカは、BET法比表面積 $224\text{ m}^2/\text{g}$ 、CTAB法比表面積 $103\text{ m}^2/\text{g}$ であり、1100℃焼成後のX線回折は α -クリストバライトを示す。このシリカ基剤は、参考例3と比較してより低い研磨性しか示さず、且つ透明性の経時変化も大きく、透明歯磨用シリカ基剤としては、不適切なものである。

参考例 5.

参考例1で用いた反応容器に SiO_2 95 g/kg、NaCl 25 g/kgを含有するケイ酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{O} \cdot 3.2\text{ SiO}_2$)水溶液10 kgを入れ、反応温度87℃に保持し、10重量%硫酸を34 g/minの流速で100分間添加し、反応系PHを10.0とした。次いで10重量%硫酸を78 g/minの流速で添加し、18分後、反応系PHが3.9になったとき硫酸の添加を止め、そのまま15分間熟成した。その後、濾過、水洗を繰り返し、得られたウェットケーキを110℃の乾燥機中で乾燥後、微粉碎して微粉末シリカを得た。

得られた微粉末シリカは、BET法比表面積 $207\text{ m}^2/\text{g}$ 、CTAB法比表面積 $26\text{ m}^2/\text{g}$ であり、1100℃焼成後のX線回折は α -クリストバライトを示す。このシリカ基剤は、歯磨用基剤として充分満足された研磨性を有するが、濁度が高く、経時安定性に劣り、透明歯磨用シリカ基剤として不適切である。

参考例 6.



参考例 1 で用いた反応容器に SiO_2 110 g/kg、 NaCl 40 g/kg を含有するケイ酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 3.1 \text{SiO}_2$) 水溶液 10 kg を入れ、反応温度 80°C に保持し、10 重量% 硫酸を 47 g/min の流速で添加し、120 分後、反応系 PH が 5.6 になったとき、硫酸の添加を止め、そのまま 30 分間熟成した。次いで、濾過、水洗を繰り返し、得られたウェットケーキを 110°C の乾燥機中で乾燥後、微粉碎して微粉末シリカを得た。

得られた微粉末シリカは BET 法比表面積 82 m^2/g 、CTAB 法比表面積 17 m^2/g であり、1100°C 焼成後の X 線回折は α -クリストバライトを示す。このシリカ基剤は、高い研磨性を有するが、透明感が全くなく、透明歯磨用基剤としては用いることができない。

参考例 7.

アメリカ合衆国の某会社が製造し、市販している透明歯磨用シリカを入手し、その物性を測定した結果、BET 法比表面積 80 m^2/g 、CTAB 比表面積 40 m^2/g であり、1100°C 焼成後の X 線回折は α -クリストバライトを示す。

この製品は、歯磨用研磨剤としては、適切な研磨性を有するが、濁度が 0.21 と高く、且つ経時安定性の良好なものではない。

本発明例

参考例 1 で用いた反応容器に SiO_2 95 g/kg、 NaCl 20 g/kg を含有するケイ酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 3.1 \text{SiO}_2$) 水溶液 10 kg を投入し、反応温度 87°C に保持し、10% 硫酸を 37 g/min の流速で 95 分間添加し、反応系 PH を 10.0 とした。次いで



10%硫酸82 g/minの流速で添加し、19分後に反応系PHが3.1になったとき酸の添加を止め、そのまま30分間熟成した。

濾過、水洗を繰り返し110℃に保った乾燥機中で乾燥後、微粉碎した。

こうして得られた微粉末シリカは、BET法比表面積342 m²/g、CTAB法比表面積39 m²/gを有し、1100℃焼成後のX線回折は無定形を示す。このシリカ基剤は適切な研磨力と優れた透明性を示し、且つ経時安定性も良好な透明歯磨用基剤として優れた特性を有する。

以上の諸物性及びその他の物性をまとめて示せば次の通りである。

第1表

参考例	BET法 比表面積 (m ² /g)	CTAB法 比表面積 (m ² /g)	X線回折	研磨減量 (mg)	濁度		屈折率
					混練直後	5日後	
1	295	218	α-クリスト パライト	0.2	0.15	0.37	1.444
2	380	152	無定形	0.5	0.02	0.03	1.462
3	196	42	α-クリスト パライト	8.3	0.63	0.85	1.450
4	224	103	α-クリスト パライト	1.2	0.19	0.42	1.456
5	207	26	α-クリスト パライト	24.3	0.42	0.68	1.455
6	82	17	α-クリスト パライト	37.4	0.95	0.96	測定不可
7	80	40	α-クリスト パライト	17.8	0.21	0.46	1.457
本発 明例	342	39	無定形	20.9	0.04	0.04	1.460



※濁度は微粉末シリカの屈折率における経時変化を示す。

注) 屈折率は、混練直後の屈折率を示し、濁度は混練直後の屈折率における濁度を示す。

以上、参考例 1 ～ 7 及び本発明例を掲げて説明したことからも明確なように、BET 法による比表面積、CTAB 法による比表面積及び 1100℃ 焼成後の X 線回折の三条件が透明歯磨用シリカ基剤の物性、即ち、その透明性、研磨性及び歯磨にした場合の経時安定性に重要な因子であることを示したものであり、上記三条件のうち、どの因子が欠落しても歯磨用シリカ基剤、殊に透明歯磨用シリカ基剤として望ましくない。

本発明のシリカ基剤を透明練歯磨に用いる場合、透明練成分と混練せしめられるが、透明練成分としては、練歯磨としての適度の流動性を附与するために湿潤剤や粘結剤が用いられる。

湿潤剤としてはグリセリン、ソルビトール、ポリエチレングリコール、デキストリン、プロピレングリコール、水飴等を例示でき、又、粘結剤としては、カルボキシメチルセルロース、アルギン酸ナトリウム等を挙げる事ができる。

これら湿潤剤や粘結剤の配合割合や、他の成分として洗淨剤、香料、甘味料、酵素、その他各種の薬効物質の添加については、当業者なら容易に配合、調合できること明白である。

本発明のシリカ基剤は、これまでの説明から明らかなように、任意の研磨性を有する透明練歯磨の製造に於て最もその効果を発揮するものである。



一般の透明歯磨はもちろんのこと、歯牙に付着したヤニ取り用から、子供用の歯磨まで添加し、使用しうることは勿論である。

以下に本発明の実施例を挙げ、更に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

尚、実施例中%は特に限定しない限り重量%を示す。

実施例 1.

850 mm ϕ のタービン翼を有する攪拌機を設けた5 m³の邪魔板付き反応槽にSiO₂ 95 g/kg、NaCl 25 g/kgを含有するケイ酸ナトリウム(Na₂O · 3.1 SiO₂)水溶液2775 kgを投入し、反応温度87℃に保持し、10%硫酸を10.1 kg/minの流速で96分間添加し、反応系PHを10.0とした。次いで10%硫酸を17.9 kg/minの流速で添加し、28分後に反応系PHが1.8になったとき、酸の添加を止めそのまま15分間熟成した。

濾過、水洗を繰り返した後、ウェットケーキの一部を110℃に保った乾燥機中で乾燥後、微粉碎した。

こうして得られた微粉末シリカは、BET法比表面積293 m²/g C T A B法比表面積16 m²/gを有し、1100℃焼成後のX線回折は無定形を示し、研磨減量26.1 mg、屈折率1.462、最低濁度0.020で優れた研磨力と透明性の経日変化の少ない特性を有していた。

実施例 2.

150 mm ϕ のタービン翼を有する攪拌機を設けた20 l容の邪魔板付き反応槽にSiO₂ 100 g/kg、NaCl 35 g/kgを含有するケイ酸ナトリウム(Na₂O · 2.8 SiO₂) 10 kgを入れ反応



温度を 80 °C に保持し、10 % 硫酸を 97 g/min の流速で 42 分間添加し、PH 10.0 とした。次いで 10 % 硫酸を 148 g/min の流速で添加し、14 分後に反応系 PH が 2.2 になったとき酸の添加を止め、そのまま 15 分間熟成した。

戸過、水洗を繰り返し、110°C に保った乾燥機中で乾燥後、微粉碎した。

こうして得られた微粉末シリカは、BET 法比表面積 315 m^2/g 、C T A B 法比表面積 28 m^2/g を有し、1100 °C 焼成後の X 線回折は無定形を示し、研磨減量 19.5 mg、屈折率 1.462、最低濁度 0.028 で適度な研磨力と透明性の経時変化の少ない優れた特性を有していた。

実施例 3.

100 mm のタービン翼を有する攪拌機を設けた 10 ℓ 容の邪魔板付き反応槽に SiO_2 100 g/kg、 K_2SO_4 20 g/kg を含有するケイ酸カリウム ($K_2O \cdot 3.0 SiO_2$) 水溶液 4.5 kg を入れ、反応温度 75 °C に保持し、8 % 塩酸を 12.7 g/min の流速で 126 分間添加し、PH 10.0 とした。

次いで 8 % 塩酸を 31.8 g/min の流速で添加し、25 分後に反応系 PH が 2.3 になったとき酸の添加を止め、そのまま 20 分間熟成した。

戸過、水洗を繰り返し、110°C に保った乾燥機中で乾燥後、微粉碎した。

こうして得られた微粉末シリカは BET 法比表面積 286 m^2/g 、C T A B 法比表面積 23 m^2/g を有し、1100 °C 焼成後の X 線回折は無定形を示し、研磨減量 12.3 mg、屈折率 1.461、



最低濁度 0.018 で適度な研磨力と透明性の経時変化の少ない優れた特性を有していた。

以上の実施例からも本発明品が殊に透明歯磨用の基剤として優れた特性を有していることは明らかであるが、透明性の経時変化について更に具体的に記載するために屈折率 1.463 に調整された本発明品 25% 配合の歯磨を用いて経時変化を調べた結果を第 2 表に示す。

第 2 表

実施例	直後の濁度	1 カ月保存後の濁度
1	0.035	0.030
2	0.038	0.042
3	0.053	0.048

参照例 1.

現在市販されている透明歯磨について、その屈折率と濁度を示せば第 3 表のとおりである。

第 3 表

市販透明歯磨	屈折率	濁度
A 社製透明歯磨(米国製品)	1.4600	0.321
B 社製透明歯磨(米国製品)	1.4593	0.274

第 3 表に示すとうり、現在市販されている透明歯磨は、本発明のシリカ基剤を使用した透明歯磨に比較して、その透明性においてかなり不透明であることは明白である。



請 求 の 範 囲

- (1) BET法による比表面積が $270 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ （無水物）であって、且つCTAB法による比表面積が $5 \sim 60 \text{ m}^2/\text{g}$ （無水物）を有し、 1100°C 焼成後のX線回折が実質的に無定形であり、屈折率が $1.455 \sim 1.470$ である 歯磨用シリカ基剤。
- (2) アルカリ金属ケイ酸塩溶液を電解質物質の存在下で塩酸又は硫酸と反応させる工程が、反応系pHを 10.0 とするまでのシリカ析出工程と反応終了時pHを 3.5 以下とする酸性化工程とからなり、酸性化工程とシリカ析出工程の塩素イオンまたは硫酸イオンの添加速度比が少なくとも $3:2$ であり、且つ酸性化工程を 30 分以内で行なうことを特徴とする歯磨用シリカ基剤の製造方法。
- (3) 電解質物質を予めアルカリ金属ケイ酸塩溶液に含ませてなる特許請求の範囲第2項記載の方法。
- (4) アルカリ金属ケイ酸塩溶液の $\text{SiO}_2/\text{X}_2\text{O}$ モル比（但しXはアルカリ金属を示す）が $2 \sim 4$ である特許請求の範囲第2項記載の方法。
- (5) 塩酸または硫酸添加前のアルカリ金属ケイ酸塩溶液の SiO_2 濃度が $5 \sim 15$ 重量%である特許請求の範囲第2項記載の方法。
- (6) 電解質物質がアルカリ金属の鉍酸塩である特許請求の範囲第2項記載の方法。
- (7) 電解質物質の量が SiO_2 に対して $10 \sim 60$ 重量%である特許請求の範囲第2項記載の方法。



- (8) 塩酸または硫酸濃度が 5 ~ 15 重量%である特許請求の範囲第 2 項記載の方法。
- (9) シリカ析出工程における反応温度が 60 ~ 100 °C である特許請求の範囲第 2 項記載の方法。
- (10) シリカ析出工程における塩酸または硫酸の添加時間が 40 分 ~ 4 時間である特許請求の範囲第 2 項記載の方法。



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/JP84/00070

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ³		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int.Cl³ A61K7/16, C01B 33/187		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁴		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	A61K 7/16, C01B 33/142, 33/154, 33/187	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁵		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹⁴		
Category ⁶	Citation of Document, ¹⁸ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁸
A	JP, A, 49-94712 (J.M. Hoover Corp.) 5 September 1974 (05. 09. 74) & US, A, 3928541	1 - 10
A	JP, B1, 48-14935 (The Lion Dentifrice Co., Ltd.) 11 May 1973 (11. 05. 73)	1
¹⁵ * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search ²		Date of Mailing of this International Search Report ²
May 22, 1984 (22. 05. 84)		May 28, 1984 (28. 05. 84)
International Searching Authority ¹		Signature of Authorized Officer ²⁰
Japanese Patent Office		

国際調査報告

国際出願番号 PC., JP 84 / 00070

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC)		
Int. Cl. ³ A 61 K 7 / 16 , C 01 B 33 / 187		
II. 国際調査を行った分野		
調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料		
分 類 体 系	分 類 記 号	
I P C	A 61 K 7 / 16 , C 01 B 33 / 142 , 33 / 154 , 33 / 187	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の カテゴリー *	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
A	J P , A , 49 - 94712 (ジェ エム フーバー コーポレーション) 5. 9 月 . 1974 (05. 09. 74) & U S , A , 3928541	1 - 10
A	J P , B 1 , 48 - 14935 (ライオン歯磨株式会社) 11. 5 月 . 1973 (11. 05. 73)	1
※引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリーの文献		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
22 05 84	23.05.84	
国際調査機関	権限のある職員	4 C 6 6 7 5
H 本 国 特 許 庁 (ISA/JP)	特許庁審査官 渡 辺 順 之	