

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C01B 33/12 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200480040534.1

[43] 公开日 2007 年 1 月 31 日

[11] 公开号 CN 1906128A

[22] 申请日 2004.11.1

[21] 申请号 200480040534.1

[30] 优先权

[32] 2004.1.20 [33] US [31] 10/760,753

[86] 国际申请 PCT/US2004/036276 2004.11.1

[87] 国际公布 WO2005/074438 英 2005.8.18

[85] 进入国家阶段日期 2006.7.17

[71] 申请人 J. M. 休伯有限公司

地址 美国新泽西州

[72] 发明人 P·D·迈克基尔 B·E·威尔特

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司
代理人 朱黎明

权利要求书 2 页 说明书 11 页

[54] 发明名称

由二氧化硅浆料法得到的二氧化硅的结构度

[57] 摘要

提供一种使包含水和沉淀二氧化硅的浆料脱水的方法。该方法使水不溶性磨料从浆料中分离，得到用于实验室级质量控制测试且能在合理长的时间内进行材料。

1.一种使包含水和沉淀二氧化硅的浆料脱水的方法，其包括以下步骤：

(a)提供包含水和沉淀二氧化硅的浆料；

(b)向所述浆料中加入去离子水；

(c)混合所述浆料；

(d)通过离心装置从所述浆料中分离出二氧化硅；

(e)干燥二氧化硅；

(f)将二氧化硅研磨成二氧化硅粉末；以及

(g)测量二氧化硅粉末的结构度。

2.如权利要求1所述的方法，其特征在于，步骤(b)-(d)被重复一次或多次。

3.如权利要求1所述的方法，其特征在于，所述二氧化硅浆料包含约10重量%至约60重量%的沉淀二氧化硅、约3重量%至约80重量%的保湿剂和约5重量%至约50重量%的水。

4.如权利要求1所述的方法，其特征在于，所述去离子水以去离子水对沉淀二氧化硅之比约为2:1至20:1的比例加入。

5.如权利要求1所述的方法，其特征在于，所述去离子水以去离子水对沉淀二氧化硅之比约为3:1至10:1的比例加入。

6.如权利要求1所述的方法，其特征在于，所述离心装置以至少4000rpm的转速运行。

7.如权利要求1所述的方法，其特征在于，所述离心装置以至少8000rpm的转速运行。

8.如权利要求1所述的方法，其特征在于，在步骤(e)中，干燥用微波炉进行。

9.如权利要求1所述的方法，其特征在于，在步骤(f)中，将二氧化硅粉末研磨到+325目残余量少于约2%。

10.如权利要求1所述的方法，其特征在于，在步骤(g)中，通过使用吸

油量涂抹法测量结构度。

11.一种使包含水和沉淀二氧化硅的浆料脱水的方法，其包括以下步骤：

(a)提供包含约 10 重量%至约 60 重量%的沉淀二氧化硅、约 3 重量%至约 80 重量%的保湿剂和约 5 重量%至约 50 重量%的水的浆料；

(b)以去离子水对沉淀二氧化硅之比约为 2:1 至 20:1 的比例向浆料中加入去离子水；

(c)混合所述浆料；

(d)通过离心装置从浆料中分离出二氧化硅，所述离心装置在至少 4000rpm 的转速下运行；

(e)在微波炉中干燥二氧化硅；

(f)将二氧化硅研磨成二氧化硅粉末；以及

(g)使用吸油量涂抹法测量二氧化硅粉末的结构度。

由二氧化硅浆料法得到的二氧化硅的结构度

发明背景

大多数洁齿组合物(诸如牙膏)包含研磨物质以除去粘附在牙齿上的各种类型的沉积物。这些沉积物(特别是薄膜性的沉积物)使牙齿呈现不美观的黄色,或者呈现有污渍的外观。较佳地,该研磨物质提供极佳的清洁效果,又不至于磨力强到伤害牙齿。因此,有效的洁齿研磨材料能最大限度地去除薄膜,同时又使对坚硬牙齿组织材料的损害降到最小。

虽然已经有许多不同的材料作为磨料用在洁齿材料中,但是配方设计师开始意识到沉淀二氧化硅或许是最佳的牙齿研磨材料,沉淀二氧化硅已经被广泛用于制造产品中,从化妆品和食品到工业涂料和弹性材料。在洁齿产品中,沉淀二氧化硅提供若干优点。首先,沉淀二氧化硅提供极佳的清洁效果,而不会过度粗糙;而且,可通过改变二氧化硅材料的结构度(structure level)来具体控制所提供的清洁程度。第二,沉淀二氧化硅的用途极多,不仅可用作磨料,还可用作填料和增稠剂。第三,当与其它常用的洁齿磨料(特别是氧化铝和碳酸钙)相比时,二氧化硅与重要活性成分如氟化物的相容性较高。因为这种多功能性,也因为二氧化硅与其它洁齿磨料(特别是氧化铝和碳酸钙)相比,其与活性成分如氟化物的相容性较高,因此,牙膏和洁齿用品配方设计者非常希望在他们的产品中包含上述二氧化硅。

一般来说,二氧化硅是以自由流动的干粉形式供应给牙科业的。因为沉淀二氧化硅是在含水方法中制备的,因此必需通过过滤、洗涤和干燥步骤将二氧化硅沉淀从反应混合物的水相中分离出来。而且,沉淀二氧化硅要用在洁齿用品中,还必需使该材料机械成粉,以使二氧化硅材料具有合适的粒度和粒度分布。

这些额外的干燥和成粉步骤是非常令人厌烦的,因为它们需要在设备和运行成本方面花费可观的支出,并且增加了制造所需的时间。因此,希

望这些水不溶性的磨料可以作为流变学上稳定的液体磨料浆料组合物来供货，该组合物含有合适大小的磨粒，可制成连续工艺流程的一部分，而不需要进行成本昂贵的干燥和干磨/成粉后处理。美国专利 6403059、6419174 和 6652611 中揭示了此类磨料浆料。

虽然以浆料的形式供应磨料具有上述优点，但是也会产生这样的问题，即为了质量控制测试的目的，需要将二氧化硅磨料从浆料中分离出来的方法。磨料的结构测定是一种此类质量控制测试。其它可在单独的二氧化硅磨料上进行的质量控制测试包括测量明亮度、表面面积等。

磨料的结构测定是特别重要的。二氧化硅可广泛分为高结构、中结构和低结构。一般来说，较高结构的二氧化硅对于提高洁齿用品的稠度来说是特别有效的，而较低结构的二氧化硅更利于研磨，因此对于提供清洁和磨光效果来说是特别有效的。因为这是一种连续的分级，所以将产品规格设定在通过吸油量确定的二氧化硅的结构值左右是有益的。

根据前文所述，需要一种简单的方法，用于将水不溶性磨料与浆料分离，以在实验室规模上得到用于质量控制测试的材料并能够在合理长的时间内完成。

发明概述

本发明包括使包含水和沉淀二氧化硅的浆料脱水的方法，该方法包括以下步骤：(a)提供包含水和沉淀二氧化硅的浆料；(b)向该浆料中加入去离子水；(c)混合浆料；(d)通过离心机装置从浆料中分离出二氧化硅；(e)干燥二氧化硅；(f)将二氧化硅研磨成二氧化硅粉末和(g)测量二氧化硅粉末的结构度。

本发明还包括使包含水和沉淀二氧化硅的浆料脱水的方法，该方法包括以下步骤：(a)提供包含约 10 重量%至约 60 重量%的二氧化硅、约 3 重量%至约 80 重量%的保湿剂和约 5 重量%至约 50 重量%的水的浆料；(b)以去离子水对沉淀二氧化硅约为 2:1 至 20:1 的比例向该浆料中加入去离子水；(c)混合该浆料；(d)通过离心机装置从浆料中分离出二氧化硅，其中离

心机在至少 4000rpm 的转速下运行；(e)在微波炉中干燥二氧化硅；(f)将二氧化硅研磨成二氧化硅粉末和(g)使用吸油量涂抹法(oil absorption rub out method)测量二氧化硅粉末的结构度。

发明的详细说明

除非另有说明，文中所用的所有份数、百分数和比例都以重量表示。文中引用的所有文献都通过参考结合于此。以下描述了本发明的优选实施方式，它们提供了将水不溶性磨料从浆料中分离和测定从浆料中回收的磨料的结构的方法。

虽然二氧化硅在这里被描述为磨料组合物中的研磨擦亮剂组分而依据本发明进行分离和测试，但是应该理解本发明的原理也可以考虑应用于其它水不溶性磨料和二氧化硅增稠剂的悬浮液或浆料。其它此类水不溶性颗粒包括，例如，沉淀碳酸钙(PCC)、二水合磷酸二钙、硅胶和焦磷酸钙。分离方法也可以用于测试浆料中的水不溶性磨料除结构测定结果外的其它质量管理参数，诸如明亮度或表面面积。

“混合物”是指两种或更多种物质的任意组合，其形式例如，但不限于，均相混合物、悬浮液、溶液、溶胶、凝胶、分散体或乳液。

“浆料”是指细固体物质在液体中的可自由流动和泵送的悬浮液。

“离心”指用于通过离心力分离液体悬浮液中固体物质的悬浮颗粒的旋转式设备或技术。

“吸油量(oil absorption)”是指为了使样品的吸着能力完全达到饱和，每单位重量样品所需的油体积。吸油量是测验材料结构的指标。

本发明涉及用于将二氧化硅从二氧化硅-水-保湿剂浆料中分离以测定二氧化硅结构度的快速实验室级方法。具体地，本发明涉及通过新型离心技术实现这种分离的步骤，其中，对包含二氧化硅、水和保湿剂的浆料进行离心处理，从浆料中分离出二氧化硅。在通过测定二氧化硅吸油量来测量结构之前，所得二氧化硅先进行“洗涤”和干燥。

本发明的二氧化硅从二氧化硅浆料中分离和结构度测量的方法根据以

下方法来实现。

在该方法的第一步中，提供水性磨料浆料。例如，可通过美国专利 6403059、6419174 和 6652611 中所述的方法来制造水性磨料浆料。

最典型的水性磨料浆料包含未干燥的水不溶性磨料颗粒与包含保湿剂的液体介质的组合，由此磨料颗粒悬浮在浆料中。拟依据本发明进行处理的二氧化硅浆料是由需要进行质量控制测试的制造材料供应品得到的，一般含有约 10 重量%至约 60 重量%的磨料颗粒、约 3 重量%至 80 重量%的保湿剂和约 5 重量%至约 50 重量%的水。合适的保湿剂包括甘油(丙三醇)、山梨糖醇、聚亚烷基二醇如聚乙二醇和聚丙二醇、氢化的淀粉水解产物、木糖醇、乳糖醇、氢化的玉米糖浆和其它可食用的多元醇，它们可单独使用或作为混合物使用，优选的是山梨糖醇和甘油。在处理之前，优选将磨料浆料混合，以确保样品的一致性。

在该方法的后续步骤中，对水性浆料进行“洗涤”，将保湿剂从浆料中除去，以能够测定二氧化硅结构。在这些洗涤步骤中，向浆料中加入去离子水，然后对该浆料进行离心处理，倾析出上层清液。

通过向浆料中加入去离子水来开始二氧化硅浆料的洗涤。二氧化硅与去离子水之比应该最大化到实际上可以充分地溶解和除去保湿剂方可。留在二氧化硅孔洞中的保湿剂会阻断油的吸收，从而导致人为造成的低吸油量值。二氧化硅与去离子水之比应该大于约 1:2，优选约为 1:2 至 1:20，更优选约为 1:3 至 1:10。在加入去离子水后，应该将样品在例如 30 号 Red Devil Paint Conditioner 上混合约 3-5 分钟，以确保样品的一致性。

接着，水性浆料优选以至少 4000rpm 的转速，例如以约 4000rpm 至约 8000rpm 范围内的转速进行离心分离。优选以高速进行离心分离，因为高速可以减少二氧化硅细颗粒损失的量，从而得到更正确的吸油量值。浆料应该被离心处理至少 5 分钟，优选约 5 分钟至约 30 分钟。结果是聚集的二氧化硅部分与含有水和其它上述可能的保湿剂的上层清液分离。然后倾析出上层清液。

优选这些洗涤步骤至少重复 2 次，更优选重复 3 次至 4 次，以最优

保湿剂的除去。

在上述洗涤步骤完成后，将在最后一次倾析后留下的聚集二氧化硅材料进行干燥。干燥可通过用于干燥二氧化硅的任何常规实验室设备进行，例如，烘箱、微波炉。必须小心谨慎，使干燥操作和之后的操作不对二氧化硅的结构造成不良影响。微波干燥是优选的方法。通过反复称重直到显示二氧化硅的失重低于约 0.04 克为止，这样来确定微波干燥时间，例如约为 12 分钟。为了加快方法，微波干燥比烘箱干燥优选。在微波中干燥的二氧化硅的吸油量与烘箱中干燥的二氧化硅的吸油量比较的统计分析表明微波干燥与烘箱干燥在统计上并没有不同。

在二氧化硅材料干燥后，对二氧化硅进行研磨。优选将干燥的二氧化硅研磨到+325 目(> 45 微米)残余物的量小于约 2.0%，用于随后的质量控制测试。可使用任何常规的实验室级研磨和碾磨设备，例如，磨咖啡豆的机器。

接着，使用吸油值涂抹法测定二氧化硅结构度。这种涂抹法详细描述在以下实施例 1 中。优选使用亚麻油，尽管也可以替换为常用于测定二氧化硅结构的其它油，如 DOP 或 DBP。

另外，虽然说明性地阐述了二氧化硅磨料的结构测定，但是要意识到，本发明同样考虑二氧化硅增稠剂和其它口腔护理研磨料的结构测定。而且，文中所述的方法也可用来评价作为各种终端用途产品的材料，诸如化妆品和食品、工业涂料和弹性材料。

现在将参考以下特定的非限制性实施例详细描述本发明。

实施例 1

在该实施例中，生成不同结构(吸油量值)的二氧化硅，以验证本发明的测定浆料形式二氧化硅的吸油值的方法。该方法的验证需要知道二氧化硅结合到浆料中之前和之后的二氧化硅的结构。

在相同条件下，在中试装置中生成四种二氧化硅，不同的是反应温度和最初加入到反应器中的过量硅酸盐的温度。这些温度不同是为了得到略

有不同的结构化的二氧化硅。对于二氧化硅 1-4 所使用的温度列在下表 1 中。

向装配有搅拌器的 1000 升反应器中加入 34 升硅酸钠(13.0%，摩尔比 3.3)，开始二氧化硅沉淀反应。搅拌器的转速设定在 50rpm，将硅酸盐预热到所需温度。然后，分别以 3.8 lpm 和 12.8 lpm 的速率同时加入硫酸(11.4)和硅酸钠(13%，摩尔比 3.3)。在 47 分钟后停止加入硅酸盐，而继续加酸，直到反应器内浆料的 pH 达到 6.0 为止。在停止加硅酸盐后，反应器内的物质开始以 37.9 升/分钟的流量进行循环。在反应器内浆料的 pH 达到 6.0 后，通过手动加入酸将 pH 进一步调节到 5.5-5.8。通过将浆料在 89.4℃ 加热 10 分钟，完成沉淀过程。

通过在 EIMCO 盘和板框式过滤器上过滤来回收二氧化硅。然后用水将二氧化硅湿饼调节到固体含量约为 23%，使用可从 Premier Mill Company(地址 Reading, PA)购得的#HML 1.5 型 Premier Mill 进行珠磨。然后过滤经过研磨的含有水和二氧化硅的浆料，烘箱干燥，进一步研磨到 325 目，残余物的量低于 2%。使用可从 Alstom Power, Inc.(地址 Lisle, IL)购得的 6 英寸手动操作的螺旋进料式 Raymond Laboratory Mill 完成第二次研磨。用实验室级研磨机将二氧化硅研磨到 325 目残余物量低于 2% 为止，这更接近于代表工业级二氧化硅。测定珠磨后和用实验室尺寸的研磨机研磨后的各粉末的中值粒度(MPS)。

表 1
二氧化硅工艺参数

实施例	硅酸盐温度	反应温度
1	65	70
2	73.4	78.4
3	71	76
4	83	88

为了进一步解释用于本发明方法的二氧化硅的结构范围，使用两种可

从 J. M. Huber Corporation 商购的二氧化硅 Zeodent[®]105 和 Zeodent[®]114。二氧化硅 5 是 Zeodent[®]105，二氧化硅 6 是 50% 的 Zeodent[®]105 和 50% 的 Zeodent[®]114 的混合物。这些产品的湿饼进行研磨，按照与二氧化硅 1-4 同样的方法进行测试，二氧化硅 1-6 的物理性质总结在下表 2 中。

表 2

物理性质

	MPS 微米	吸油量 毫升/100 克
二氧化硅 1	6.7	86
二氧化硅 2	8.5	81
二氧化硅 3	5.0	97
二氧化硅 4	10.4	68
二氧化硅 5	7.6	61
二氧化硅 6	8.4	74

使用可从 Horiba Instruments(地址 Boothwyn, Pennsylvania)购得的 LA-910 型激光散射仪测定中值粒度(MPS)。激光光束透过一个透明的槽室，该槽室内含有悬浮在液体中的移动颗粒的流。撞击到这些颗粒的光线散射向与它们的尺寸成反比的角度。光电探测器阵列测量若干预定角度上的光量。然后通过微型计算机系统处理与测量的光通量值成比例的电信号，形成粒度分布的多道柱形图。

使用亚麻油按照 ASTM D-281 涂抹法(rubout method)来测定吸油量。该方法所基于的原理是：通过用刮刀在平整表面上进行涂抹，直到形成坚硬的泥灰状糊料，而使油与二氧化硅混合。通过测量形成在展开时能卷曲的糊料混合物所需的油量，可以计算二氧化硅的吸油量，该值表示使二氧化硅吸着能力达到饱和时每单位重量二氧化硅所需的油体积。吸油量的计算如下所示：

$$\begin{aligned}\text{吸油量} &= \frac{\text{吸收的油的毫升数}}{\text{二氧化硅的重量, 克}} \times 100 \\ &= \text{油的毫升数} / 100 \text{ 克二氧化硅}\end{aligned}$$

实施例 2

在得到初始干燥二氧化硅的吸油量结果后，接着将干燥的二氧化硅粉末加入到含有二氧化硅、水、山梨糖醇和防腐剂的浆料中。将这些浆料的 pH 值都调节到大约 7.4。浆料中这些组分的各确切重量列于下表 3 中。

表 3

浆料配方

浆料	浆料中所用的二氧化硅	二氧化硅 (克)	水 (克)	山梨糖醇 (克)	防腐剂(克)
1	二氧化硅 1	691.68	473.99	471.25	1.19
2	二氧化硅 2	543.33	398.82	375.06	0.94
3	二氧化硅 3	914.69	654.35	624.74	1.57
4	二氧化硅 4	593.71	447.945	414.86	1.04
5	二氧化硅 5	571.56	429.17	398.46	1.00
6	二氧化硅 6	629.64	475.998	440.22	1.00

将二氧化硅/水/山梨糖醇浆料混合，以确保样品的一致性。然后称取 100 克该浆料和 200 克去离子水，加入到 500 毫升反应罐(高 9.5 厘米，直径 9.5 厘米)中，并加盖。浆料和水在漆罐摇动器上摇动 1 分钟。然后，将浆料在可从 Beckman Coulter, Inc.(地址 Fullerton, CA)购得的 Beckman Allegra 6 Centrifuge，型号#ALS98J21 中以 6000rpm 的转速离心 15 分钟。倾析出上层清液，再次向沉降的二氧化硅中加入去离子水，使反应罐的总重量回到 300 克。对反应罐加盖，在漆罐摇动器上再摇动 1 分钟，然后再次以 6000rpm 的转速离心 15 分钟。倾析出所得上层清液，该过程再重复两次，共进行 4 次离心/洗涤。从最后一次离心操作后的物质中倾析出上层清液后，将余下的浆料放置在坩锅中，在 Lab-Line Imperial III 型热辐射炉 (Radiant Heat Oven)(公司地址 Melrose Park, IL)中、在 105℃干燥过夜。最

后，使样品在 Procter Silex 咖啡磨中研磨约 30 秒，轻轻地打碎微微聚集的二氧化硅。然后，通过上述的方法测量吸油量，并总结在下表 4 中。

表 4

二氧化硅	初始二氧化硅吸油量 毫升/100 克	浆料分离后的二氧化硅吸油量 毫升/100 克
1	86	86
2	81	82
3	97	97
4	68	65.5
5	61	65
6	74	76.5

通过统计软件 Minitab® Statistical Software 对加入到浆料中之前和之后的吸油量的进行回归分析。分析结果为 p-值等于 0.00，R² 值等于 97.1%，该结果表明在置信度水平大于 0.005 时的变量相关性。

实施例 3

为了进一步优化反应步骤，用实验来评估洗涤对回收的二氧化硅的吸油量值的效用。理论上，提高洗涤的次数，会减少占据二氧化硅孔洞的山梨糖醇的量，从而得到更准确的吸油量值。为了评估得到准确吸油量值所必需的洗涤次数，按照实施例 2 中制备浆料 1 的方法制备二氧化硅/水/山梨糖醇浆料。通过以下步骤洗涤浆料：向一个反应罐中的浆料中加入水，并在漆罐摇动器上混合，然后进行离心和倾析，该过程重复的次数如表 5 中所示。通常在各洗涤步骤后，测量从浆料中分离出并干燥的部分二氧化硅的残余碳百分数来确定洗涤的有效性。浆料中的碳主要只来自山梨糖醇。

表 5

洗涤次数	%C
0	2.74
1	0.27
2	0.05
3	0.02
4	0.03

使用燃烧型的碳分析器来测定残余碳，诸如可从 LECO Corporation(地址 St. Joseph, Michigan)购得的 LECOSC-144DR 型。将样品在氧气流中加热到 1350℃，碳被氧化为 CO₂。使用红外槽测量 CO₂ 的浓度，并由使用样品重量的校准曲线将该数值转化为 %C。

从上述表中可以看出，洗涤 2 到 3 次，可以满意地除去二氧化硅中的山梨糖醇(%C)。

实施例 4

在该实施例中，评估洗涤步骤中水与二氧化硅之比的影响。理论上，提高离心过程中水与二氧化硅的比例，会增加山梨糖醇的除去量，从而提高吸油量测试的准确性。按照上述实施例 2 中的方法通过以给出的百分数混合二氧化硅 1、山梨糖醇和水来制备浆料。将 50 克该浆料与指定量的水一起加入到反应罐中。混合物以 4000rpm 的转速离心 5 分钟，然后倾析出上层清液。二氧化硅进行过滤和干燥。使用 1 克二氧化硅在 LECO 碳分析器中确定干燥的二氧化硅的碳含量。

研究发现，在浆料与加入水的比例为 1 份对 2 份时，二氧化硅含有 4.96 % 的碳，吸油量值为 74 毫升/100 克。在二氧化硅与加入水的比例为 1 份对 5 份时，二氧化硅含有 2.40 % 的碳，吸油量值为 79 毫升/100 毫克。因此，上述结果表明在离心/倾析的过程中提高水与浆料的比例，可以改进山梨糖的除去。

实施例 5

评价离心转速对本发明方法的影响。用二氧化硅 3 按照实施例 2 中所述制备二氧化硅/水/山梨糖醇浆料 3。如上所述，将 50 克浆料加入到装有 250 毫升水的反应罐中，混合，然后以 4000rpm 或 8000rpm 的转速离心，倾析出上层清液，然后将离心和倾析的步骤重复，共进行 2 次洗涤。过滤浆料，余下的二氧化硅在 105℃干燥过夜，轻柔地研磨，然后测量回收的干燥二氧化硅的吸油量和碳百分含量，结果总结在下表 6 中。

表 6

RPM	原料的吸油量 毫升/100 克	2 次洗涤后的吸油量 毫升/100 克	%C
4000	97	95	0.12
8000	97	97	0.16

从上表中可以看出，测试的离心转速对于在从浆料中分离后测得的二氧化硅吸油量的影响非常小。

本领域技术人员将会意识到在不背离本发明范围的前提下，可以对上述实施方式的变化。因此，应理解，本发明不受所揭示的具体实施例的限制，而是旨在覆盖所附权利要求所限定的本发明的精神和范围内的修改。