



(10) 申请公布号 CN 118765261 A

(43) 申请公布日 2024.10.11

(21) 申请号 202280084500.0

E·G·伦德奎斯特

(22) 申请日 2022.12.08

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

(30) 优先权数据

72002

22160705.4 2022.03.08 EP

63/291,590 2021.12.20 US

专利代理师 谭邦会

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.06.20

(51) Int.Cl.

C01B 33/12 (2006.01)

A61K 8/25 (2006.01)

A61K 8/49 (2006.01)

A61Q 11/00 (2006.01)

C01B 33/142 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2022/084901 2022.12.08

C09C 1/30 (2006.01)

C01B 33/18 (2006.01)

C01B 33/193 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/117446 EN 2023.06.29

(71) 申请人 赢创运营有限公司

地址 德国埃森

(72) 发明人 K·W·加利斯 F·A·辛克莱

T·W·纳斯维拉 M·S·达尔斯洛

权利要求书2页 说明书15页

(54) 发明名称

沉淀二氧化硅及其方法

(57) 摘要

本公开涉及沉淀二氧化硅,其特征在于,大于80nm的初级粒径均值、 $10-40\text{m}^2/\text{g}$ 的BET表面积、 $0.75-2.00\text{cc}/\text{g}$ 的总压汞体积和60-120cc/100g的吸油量。本发明的二氧化硅是通过一种方法生产的,该方法包括(a)在搅拌下将酸和碱金属硅酸盐或碱土金属硅酸盐在硅酸盐添加速率V1和70-96°C的温度下连续地进料到液体介质中以形成二氧化硅粒子,(b)停止进料碱金属硅酸盐或碱土金属硅酸盐和酸,并且然后在搅拌下将温度升高至90至100°C,(c)在搅拌下添加碱金属硅酸盐或碱土金属硅酸盐和酸,其中该硅酸盐添加速率为硅酸盐添加速率V1的1至40%,且在碱金属硅酸盐或碱土金属硅酸盐的添加期间,通过调节酸速率,使9.0至10.0的pH值保持恒定,(d)停止添加碱金属硅酸盐或碱土金属硅酸盐,并在搅拌下添加酸直到达到5.0至7.0的pH。本发明的沉淀二氧化硅用于化妆品、抗结块自由/流动、食品、载体应用、洁齿剂和漱口水。

1. 一种沉淀二氧化硅,其特征在于,大于80nm、优选大于90nm、更优选大于100nm、仍优选大于110nm、最优选在120nm和500nm之间的初级粒径均值,10-40m<sup>2</sup>/g、优选10-26m<sup>2</sup>/g、更优选10-23m<sup>2</sup>/g、最优选10-20m<sup>2</sup>/g的BET表面积,0.75-2.00cc/g、优选0.80-1.80cc/g、更优选0.85-1.65cc/g、更优选0.90-1.50cc/g的总压汞体积,和60-120cc/100g、优选60-110cc/100g、更优选60-100cc/100g、最优选60-90cc/100g的吸油量。

2. 根据权利要求1所述的沉淀二氧化硅,其中所述沉淀二氧化硅具有10-35m<sup>2</sup>/g、优选20-30m<sup>2</sup>/g的CTAB表面积。

3. 根据权利要求1或2所述的沉淀二氧化硅,其中所述沉淀二氧化硅具有0.40-0.80g/cm<sup>3</sup>、优选0.48-0.75g/cm<sup>3</sup>的堆积密度。

4. 根据权利要求1-3中任一项所述的沉淀二氧化硅,其中所述沉淀二氧化硅具有小于18mg损失/100k转、优选3至18mg损失/100k转的Einlehner值。

5. 根据权利要求1-4中任一项所述的沉淀二氧化硅,其中所述沉淀二氧化硅具有低于3%、优选低于1%、更优选0%至0.5%的C含量。

6. 根据权利要求1所述的沉淀二氧化硅,其中所述沉淀二氧化硅具有大于90nm的初级粒径均值、10-26m<sup>2</sup>/g的BET表面积、0.75-2.00cc/g的总压汞体积和60-120cc/100g的吸油量。

7. 根据权利要求1所述的沉淀二氧化硅,其中所述沉淀二氧化硅具有大于80nm的初级粒径均值、10-30m<sup>2</sup>/g的BET表面积、0.80-1.80cc/g的总压汞体积和70-110cc/100g的吸油量。

8. 根据权利要求1所述的沉淀二氧化硅,其中所述沉淀二氧化硅具有大于90nm的初级粒径均值、10-26m<sup>2</sup>/g的BET表面积、0.80-1.80cc/g的总压汞体积和70-110cc/100g的吸油量。

9. 根据权利要求1所述的沉淀二氧化硅,其中所述沉淀二氧化硅具有大于100nm的初级粒径均值、10-23m<sup>2</sup>/g的BET表面积、0.75-2.00cc/g的总压汞体积和60-120cc/100g的吸油量。

10. 根据权利要求1所述的沉淀二氧化硅,其中所述沉淀二氧化硅具有大于80nm的初级粒径均值、10-30m<sup>2</sup>/g的BET表面积、0.85-1.65cc/g的总压汞体积和60-100cc/100g的吸油量。

11. 根据权利要求1所述的沉淀二氧化硅,其中所述沉淀二氧化硅具有大于100nm的初级粒径均值、10-23m<sup>2</sup>/g的BET表面积、0.85-1.65cc/g的总压汞体积和60-100cc/100g的吸油量。

12. 一种生产沉淀二氧化硅的方法,包括

(a) 在搅拌下将酸和碱金属硅酸盐或碱土金属硅酸盐在硅酸盐添加速率V1和70-96°C的温度下连续地进料到液体介质中以形成二氧化硅粒子,

(b) 停止进料碱金属硅酸盐或碱土金属硅酸盐和酸,并且然后在搅拌下将温度升高至90至100°C、优选94至96°C,

(c) 在搅拌下添加碱金属硅酸盐或碱土金属硅酸盐和酸,其中硅酸盐添加速率为所述硅酸盐添加速率V1的1至40%、优选1至30%、更优选2至10%、仍优选3至5%,且在所述碱金属硅酸盐或碱土金属硅酸盐的添加期间,通过调节酸速率,使9.0至10.0、优选9.5至9.9、更

优选9.6至9.8的pH值保持恒定,

(d) 停止添加碱金属硅酸盐或碱土金属硅酸盐,并在搅拌下添加酸直到达到5.0至7.0、优选5.5至6.5的pH。

13. 根据权利要求12所述的生产沉淀二氧化硅的方法,其中将步骤(d)的二氧化硅过滤(e)并在喷雾干燥器中干燥(f)。

14. 根据权利要求13所述的生产沉淀二氧化硅的方法,其中将步骤(f)的二氧化硅研磨。

15. 根据权利要求12所述的生产沉淀二氧化硅的方法,其中步骤(a)中的所述液体介质是碱金属硅酸盐或碱土金属硅酸盐和水。

16. 根据权利要求12所述的生产沉淀二氧化硅的方法,其中步骤(a)中的温度范围为70至95°C、优选70至90°C、更优选80至90°C。

17. 根据权利要求12所述的生产沉淀二氧化硅的方法,其中步骤(c)的时间段为100至500分钟、优选150至300分钟。

18. 根据权利要求1所述的沉淀二氧化硅用于化妆品、抗结块自由/流动、食品、载体应用、洁牙剂和漱口水的用途。

19. 包含任何权利要求1-11的沉淀二氧化硅的洁牙剂组合物。

## 沉淀二氧化硅及其方法

### 技术领域

[0001] 本公开总体上涉及沉淀二氧化硅及其制备和使用方法。

### 背景技术

[0002] 多孔沉淀二氧化硅通常通过碱性硅酸盐溶液(例如,硅酸钠)与无机酸的反应制备。商业上主要使用硫酸,虽然也可使用其他酸,诸如盐酸。在搅拌下将酸和硅酸钠溶液同时添加到水中。当二氧化硅因中和反应和副产物钠盐(硫酸钠)的产生而从该分散液中沉淀出时,产生沉淀二氧化硅。沉淀二氧化硅由初级(或最终)胶体二氧化硅粒子的聚集体(次级粒子)组成。初级粒子大多为球形,并且通常具有在5至50nm范围内的直径。聚集体中的初级粒子通过形成硅氧烷键而彼此共价键合。聚集体是这些初级粒子的三维集群。聚集体具有高达500nm的直径。在制备过程期间,聚集体没有化学连接成巨大的凝胶网络。聚集体自身在研磨之前通过在它们表面上的硅醇基团之间形成氢键,可以物理连接至直径高达100 $\mu$ m的较大团聚体。在直径上团聚体中值尺寸为约20-50 $\mu$ m(研磨前)。这些沉淀二氧化硅粒子的孔隙率和表面积随初级粒子的尺寸以及它们如何聚集和团聚的变化而变化。孔由初级粒子和聚集体之间的空间形成。商业的沉淀二氧化硅的典型表面积为5-800m<sup>2</sup>/g。它们以粉末的形式出售。夯实密度(其是这些多孔粉末重量的量度)在50-500kg/m<sup>3</sup>的范围内。它们具有约175-320g/100g的高吸收能力。

[0003] 美国专利号8,597,425报道了初级粒径为10-80nm的多孔沉淀二氧化硅可用于包括以下的应用:橡胶和轮胎、电池隔膜、抗结块剂、用于油墨和油漆的消光剂、用于农产品和饲料的载体、涂层材料、印刷油墨、灭火器粉末、塑料、无压印刷领域(non-impact printing sector)、纸浆或个人护理领域中的物品等。

[0004] J.Soc Cosmet.Chem August 1978,29,497-521中报道了初级粒径为12-51nm的沉淀二氧化硅可用于包括牙膏的化妆品应用。

[0005] 可用于食品和饲料应用中作为载体和抗结块自由流动添加剂的商业产品SIPERNAT 22被报道具有18nm的初级粒径(Degussa literature No.64,Physiological Behavior of highly dispersed Oxides of Silicon,Aluminum and Titanium 1978, page 26-27)。

[0006] 美国专利号6,946,119公开了一种包含含有二氧化硅微粒的沉淀二氧化硅产品,该二氧化硅微粒包含在其上支撑表面沉积物的中值直径为1-100微米的二氧化硅粒子,该表面沉积物包含活性的沉淀无定形二氧化硅,一种以有效为二氧化硅微粒提供1至50m<sup>2</sup>/g的BET比表面积量存在的材料。沉淀二氧化硅用于口腔护理应用。

[0007] 美国专利号7,255,852描述了一种沉淀二氧化硅,其包含具有多孔表面的二氧化硅粒子产品,该二氧化硅粒子具有小于8m<sup>2</sup>/g的所有直径大于500Å的孔的累积表面积(如通过压汞法测量的)、小于约20m<sup>2</sup>/g的BET比表面积,和大于55%的西吡氯铵相容性百分比(%CPC)。沉淀二氧化硅用于口腔护理应用。

[0008] 美国专利号7,438,895公开了其上具有沉淀二氧化硅涂层的磨料沉淀二氧化硅材

料,其中所述沉淀二氧化硅涂层比其所施加的材料更致密,且其中所述经涂覆的沉淀二氧化硅材料表现出在5.5和8微米之间的中值粒径、至多约 $2.4\text{m}^2/\text{g}$ 的直径大于500Å的孔的孔面积,和至少90%的在140°F下老化所述材料7天后西吡氯铵相容性百分比。

[0009] U.S.20080160053描述一种制造磨料二氧化硅材料的方法,其中所述方法包括以下顺序步骤:在高剪切混合条件下,使第一量的硅酸盐和第一量的酸一起任选地在以与第一量的所述硅酸盐的干重相比为5至25% (基于重量/重量) 的量存在的至少一种电解质的存在下反应,以形成第一二氧化硅材料;和在所述第一二氧化硅材料的存在下,使第二量的硅酸盐和第二量的酸一起任选地在以与第二量的所述硅酸盐的干重相比为5至25% (基于重量/重量) 的量存在的至少一种电解质的存在下反应,以在所述第一二氧化硅材料的表面上形成致密相涂层,从而形成二氧化硅涂覆的二氧化硅材料;其中所述至少一种电解质存在于所述步骤“a”或“b”中的任一个中或两个步骤期间,且其中所述步骤“b”任选地在高剪切混合条件下进行。

[0010] 美国专利号10,328,002公开一种洁齿剂(dentifrice)组合物,其包含:包含沉淀二氧化硅粒子的磨料,该沉淀二氧化硅粒子的特征在于:在约0.1至约 $9\text{m}^2/\text{g}$ 范围内的BET表面积;在约35至约55lb/ft<sup>3</sup>范围内的堆积密度(pack density);在约8至约25mg损失/100,000转范围内的Einlehner磨损值;在约0.4-1.2cc/g范围内的总压汞孔体积;和在约70至约99%范围内的亚锡相容性;其中该磨料包含约1000埃或更大尺寸的大孔并且缺乏尺寸小于约500-1000埃的小孔。

[0011] WO 2018114280描述了二氧化硅粒子,其具有:在约0.1至约 $7\text{m}^2/\text{g}$ 范围内的BET表面积;在约35至约55lb/ft<sup>3</sup>范围内的堆积密度;在约8至约25mg损失/100,000转范围内的Einlehner磨损值;在约0.7至约1.2cc/g范围内的总压汞孔体积,和在约70至约99%范围内的亚锡相容性。

[0012] U.S.20190374448公开了一种洁齿剂组合物,其包含:粘合剂;表面活性剂;二氧化硅粒子;其中该二氧化硅粒子包含:在约4至约25 $\mu\text{m}$ 范围内的d50中值粒径;在0至约 $10\text{m}^2/\text{g}$ 范围内的BET表面积;和在约0.2至约1.5cc/g范围内的总压汞孔体积。

[0013] WO 2019238777描述了二氧化硅粒子,其特征为:(i) 在约8至约20 $\mu\text{m}$ 范围内的d50中值粒径;(ii) 大于或等于约0.9的球形度系数(S80);(iii) 在约0.1至约 $8\text{m}^2/\text{g}$ 范围内的BET表面积;(iv) 在约0.35至约0.8cc/g范围内的总压汞孔体积;(v) 在约3至约7重量%范围内的烧失量(LOI)。

[0014] 沉淀二氧化硅提供与成分的相容性,同时提供清洁和磨损的正确平衡,这在牙膏配方中很重要。现有技术均未解决缺乏与其他成分(如CPC和BAC)的相容性和香料相容性的问题,并同时未实现在正常范围内的PCR(80-110)和RDA(100-220)值。

## 发明内容

[0015] 本发明的发明人现已发现,在具有在当前二氧化硅清洁剂的范围内的可接受PCR/RDA值的口腔护理应用中,具有高的初级粒径的二氧化硅可导致与CPC、BAC和/或香料的高相容性。

[0016] 因此,本发明的主题为沉淀二氧化硅,其特征为大于80nm、优选大于90nm、更优选大于100nm、仍优选大于110nm、最优选在120nm和500nm之间的初级粒径均值, $10-40\text{m}^2/\text{g}$ 、

优选 $10-26\text{m}^2/\text{g}$ 、更优选 $10-23\text{m}^2/\text{g}$ 、最优选 $10-20\text{m}^2/\text{g}$ 的BET表面积, $0.75-2.00\text{cc}/\text{g}$ 、优选 $0.80-1.80\text{cc}/\text{g}$ 、更优选 $0.85-1.65\text{cc}/\text{g}$ 、更优选 $0.90-1.50\text{cc}/\text{g}$ 的总压汞体积,和 $60-120\text{cc}/100\text{g}$ 、优选 $60-110\text{cc}/100\text{g}$ 、更优选 $60-100\text{cc}/100\text{g}$ 、最优选 $60-90\text{cc}/100\text{g}$ 的吸油量。

[0017] 本发明的主题也为一种方法,其包括:

[0018] (a) 在搅拌下将酸和碱金属硅酸盐或碱土金属硅酸盐在硅酸盐添加速率 $V_1$ 和 $70-96^\circ\text{C}$ 的温度下连续地进料到液体介质中以形成二氧化硅粒子,

[0019] (b) 停止进料碱金属硅酸盐或碱土金属硅酸盐和酸,并且然后在搅拌下将温度升高至 $90$ 至 $100^\circ\text{C}$ 、优选 $94$ 至 $96^\circ\text{C}$ ,

[0020] (c) 在搅拌下添加碱金属硅酸盐或碱土金属硅酸盐和酸,其中该硅酸盐添加速率为硅酸盐添加速率 $V_1$ 的 $1$ 至 $40\%$ 、优选 $1$ 至 $30\%$ 、更优选 $2$ 至 $10\%$ 、仍优选 $3$ 至 $5\%$ ,且在碱金属硅酸盐或碱土金属硅酸盐的添加期间,通过调节酸速率,使 $9.0$ 至 $10.0$ 、优选 $9.5$ 至 $9.9$ 、更优选 $9.6$ 至 $9.8$ 的pH值保持恒定,

[0021] (d) 停止添加碱金属硅酸盐或碱土金属硅酸盐,并在搅拌下添加酸直到达到 $5.0$ 至 $7.0$ 、优选 $5.5$ 至 $6.5$ 的pH。

[0022] 本发明的另一主题为本发明的二氧化硅在化妆品、抗结块自由/流动(anti-caking free/flow)、食品、载体应用、洁齿剂和漱口水中的用途。

### 具体实施方式

[0023] 本发明的沉淀二氧化硅具有大于 $80\text{nm}$ 、优选大于 $90\text{nm}$ 、更优选大于 $100\text{nm}$ 、仍优选大于 $110\text{nm}$ 、最优选在 $120\text{nm}$ 和 $500\text{nm}$ 之间的初级粒径均值, $10-40\text{m}^2/\text{g}$ 、优选 $10-26\text{m}^2/\text{g}$ 、更优选 $10-23\text{m}^2/\text{g}$ 、最优选 $10-20\text{m}^2/\text{g}$ 的BET表面积, $0.75-2.00\text{cc}/\text{g}$ 、优选 $0.80-1.80\text{cc}/\text{g}$ 、更优选 $0.85-1.65\text{cc}/\text{g}$ 、更优选 $0.90-1.50\text{cc}/\text{g}$ 的总压汞体积,和 $60-120\text{cc}/100\text{g}$ 、优选 $60-110\text{cc}/100\text{g}$ 、更优选 $60-100\text{cc}/100\text{g}$ 、最优选 $60-90\text{cc}/100\text{g}$ 的吸油量。

[0024] 本发明的二氧化硅具有高的初级粒径。

[0025] 根据本发明的沉淀二氧化硅可具有 $10-35\text{m}^2/\text{g}$ 、优选 $20-30\text{m}^2/\text{g}$ 的CTAB表面积。

[0026] 根据本发明的沉淀二氧化硅可具有 $0.40-0.80\text{g}/\text{cm}^3$ 、优选 $0.48-0.75\text{g}/\text{cm}^3$ 的堆积密度。

[0027] 根据本发明的沉淀二氧化硅可具有小于 $18\text{mg}$ 损失/ $100\text{k}$ 转、优选 $3$ 至 $18\text{mg}$ 损失/ $100\text{k}$ 转的Einlehner值。

[0028] 根据本发明的二氧化硅的C含量可低于 $3\%$ 、优选低于 $1\%$ 、更优选 $0\%$ 至 $0.5\%$ 、最优选 $0\%$ 至 $0.1\%$ 。

[0029] 根据本发明的沉淀二氧化硅可具有大于 $90\text{nm}$ 的初级粒径均值、 $10-26\text{m}^2/\text{g}$ 的BET表面积、 $0.75-2.00\text{cc}/\text{g}$ 的总压汞体积(total mercury intruded volume)和 $60-120\text{cc}/100\text{g}$ 的吸油量。

[0030] 根据本发明的沉淀二氧化硅可具有大于 $80\text{nm}$ 的初级粒径均值、 $10-30\text{m}^2/\text{g}$ 的BET表面积、 $0.80-1.80\text{cc}/\text{g}$ 的总压汞体积和 $70-110\text{cc}/100\text{g}$ 的吸油量。

[0031] 根据本发明的沉淀二氧化硅可具有大于 $90\text{nm}$ 的初级粒径均值、 $10-26\text{m}^2/\text{g}$ 的BET表面积、 $0.80-1.80\text{cc}/\text{g}$ 的总压汞体积和 $70-110\text{cc}/100\text{g}$ 的吸油量。

[0032] 根据本发明的沉淀二氧化硅可具有大于 $100\text{nm}$ 的初级粒径均值、 $10-23\text{m}^2/\text{g}$ 的BET

表面积、0.75-2.00cc/g的总压汞体积和60-120cc/100g的吸油量。

[0033] 根据本发明的沉淀二氧化硅可具有大于80nm的初级粒径均值、10-30m<sup>2</sup>/g的BET表面积、0.85-1.65cc/g的总压汞体积和60-100cc/100g的吸油量。

[0034] 根据本发明的沉淀二氧化硅可具有大于100nm的初级粒径均值、10-23m<sup>2</sup>/g的BET表面积、0.85-1.65cc/g的总压汞体积和60-100cc/100g的吸油量。

[0035] 根据本发明的沉淀二氧化硅可具有120-500nm的初级粒径均值、10-20m<sup>2</sup>/g的BET表面积、0.75-2.00cc/g的总压汞体积和60-120cc/100g的吸油量。

[0036] 根据本发明的沉淀二氧化硅可具有大于80nm的初级粒径均值、10-30m<sup>2</sup>/g的BET表面积、0.90-1.50cc/g的总压汞体积和60-90cc/100g的吸油量。

[0037] 根据本发明的沉淀二氧化硅可具有120-500nm的初级粒径均值、10-20m<sup>2</sup>/g的BET表面积、0.90-1.50cc/g的总压汞体积和60-90cc/100g的吸油量。

[0038] 根据本发明的方法包含至少四个步骤：

[0039] (a) 在搅拌下将酸和碱金属硅酸盐或碱土金属硅酸盐在硅酸盐添加速率V1和70-96°C的温度下连续地进料到液体介质中以形成二氧化硅粒子

[0040] (b) 停止进料碱金属硅酸盐或碱土金属硅酸盐和酸，并且然后在搅拌下将温度升高至90至100°C、优选94至96°C，

[0041] (c) 在搅拌下添加碱金属硅酸盐或碱土金属硅酸盐和酸，其中该硅酸盐添加速率为硅酸盐添加速率V1的1至40%、优选5至30%、更优选7至25%、仍优选10至20%，且在碱金属硅酸盐或碱土金属硅酸盐的添加期间，通过调节酸速率，使9.0至10.0、优选9.5至9.9、更优选9.6至9.8的pH值保持恒定，

[0042] (d) 停止添加碱金属硅酸盐或碱土金属硅酸盐，并在搅拌下添加酸直到达到5.0至7.0、优选5.5至6.5的pH。

[0043] 步骤(d)的二氧化硅可以例如在压滤机中被过滤(e)。

[0044] 步骤(e)的二氧化硅可以例如在喷雾干燥器中被干燥(f)。

[0045] 步骤(f)的二氧化硅可以被研磨。

[0046] 优选地在步骤(a)期间添加碱金属硅酸盐或碱土金属硅酸盐的总体积的35至65%。

[0047] 步骤(a)中的液体介质可以是碱金属硅酸盐或碱土金属硅酸盐和水。

[0048] 步骤(a)中的温度范围可为70至95°C、优选70至90°C、更优选80至90°C。

[0049] 步骤(a)中的酸速率可足以将pH维持在8.5至10.5之间、更优选9.5至10.2。

[0050] 步骤(c)中的硅酸盐速率可减慢至步骤(a)中速率的5至30%、更优选10至20%。

[0051] 步骤(a)和(c)中的碱金属硅酸盐可优选为硅酸钠。

[0052] 可调节步骤(c)中的硅酸盐添加速率，从而在该步骤中添加的硅酸盐的%/hr小于30%/hr、优选15至25%/hr，基于该批次期间添加的硅酸盐的总量。添加的硅酸盐的%/hr通过以下计算：步骤(c)中使用的硅酸盐的体积/步骤(c)的以小时计的时间/步骤(a)和步骤(c)中使用的硅酸盐的体积\*100。

[0053] 步骤(a)、(c)和(d)中的酸可优选为硫酸。

[0054] 步骤(c)的时间可为100至500分钟、优选150至300分钟。

[0055] 本发明的沉淀二氧化硅可通过本发明的方法制造。

[0056] 本发明的沉淀二氧化硅可用于化妆品、抗结块自由/流动、食品、载体应用、洁牙剂和漱口水。

[0057] 本发明的沉淀二氧化硅在口腔护理应用中具有改善的与西吡氯铵 (CPC)、苯扎氯铵 (BAC) 和香料的相容性。

[0058] 实施例

[0059] 通过SEM测定的初级粒径均值

[0060] 通过扫描电子显微镜以50,000倍的放大率拍摄图像。所述图像用铂进行溅射,并小心谨慎以便溅射不会引起粒子表面的纹理化,因为这可能被误认为初级结构。所述图像必须代表整个样品,且包含最少30个粒子。然后测量初级粒子。如果粒子不是完全圆形,则使用横跨每个粒子的最小直径。不应使用无法完全观察到的图像边缘上的粒子。然后基于数据集计算平均值和中值。

[0061] 碳含量

[0062] 碳含量是在LECO SC832碳/硫分析仪上测量的。

[0063] 亮度

[0064] 将二氧化硅样品压制成表面光滑的丸粒,并使用Technidyne Brightmeter S-5/BC进行分析。该仪器具有双光束光学系统,其中以45°的角度照射样品,且以0°观察反射光。其符合TAPPI试验方法T452和T646,以及ASTM标准D985。用足够的压力将粉末材料压制成约1cm的丸粒,以使丸粒表面光滑,且没有松散的粒子或光泽。

[0065] 水分

[0066] 通过在105°C下加热二氧化硅2小时来测定水分。

[0067] BET表面积

[0068] 本发明的二氧化硅的BET表面积是用Micromeritics TriStar 3020仪器通过Brunaur等人的J. Am. Chem. Soc., 60, 309 (1938) 的BET氮气吸附法测定,这在微粒材料(诸如二氧化硅和硅酸盐材料)的领域是已知的。

[0069] 吸油量

[0070] 吸油量值是根据ASTM D281中描述的擦除法 (rub-out method) 使用亚麻籽油测定(每100g粒子吸收的油(cc))。通常,较高的吸油量水平指示较高结构的粒子,而较低的值通常指示较低结构的粒子。

[0071] 总压汞体积

[0072] 压汞体积或总孔体积(Hg)是使用Micromeritics AutoPore IV 9520(或Micromeritics AutoPore V 9620)设备通过汞孔隙率法(mercury porosimetry)测量。孔直径是通过Washburn等式,使用等于130°的接触角Theta ( $\Theta$ ) 和等于484达因/cm的表面张力伽玛计算的。由于压力的作用,汞被迫进入粒子的空隙中,且在每个压力设置下计算每克样品的压入的汞体积。本文表示的总孔体积表示从真空到60,000psi的压力下压入的汞的累积体积。将每个压力设置下的体积增量( $\text{cm}^3/\text{g}$ )相对于对应于该压力设置增量的孔半径或直径作图。压入体积相对孔半径或直径曲线中的峰值对应于孔径分布中的模式,并确定样品中最常见的孔径。具体地,调整样品尺寸以在具有5mL球状物和约1.1mL的柄体积(stem volume)的粉末针入度测定计(penetrometer)中实现25至90%的柄体积。将样品抽真空至50 $\mu\text{m}$  Hg的压力并保持5分钟。汞在4.0至60,000psi的压力下填充孔,每个数据收集点的平

衡时间为10秒。如上所述的总孔体积采集由各个粒子内的孔结构产生的粒子内孔隙率的体积,以及由压力下的填充粒子的间隙间隔形成的粒子间孔隙率的体积。为了更好地分离和测量检查所生产的非晶态二氧化硅的实际粒子内孔隙率,可以使用<0.11 $\mu\text{m}$ 的孔的孔体积。

[0073] Einlehner

[0074] 按如下使用Einlehner AT-1000Abrader: (1) 将预先清洁和干燥的Fourdrinier黄铜丝网称重并暴露于10%二氧化硅水悬浮液的作用固定长度的时间,具体地100g的样品在900g的去离子水中; (2) 然后将磨损量测定为每100,000转Fourdrinier丝网损失的黄铜毫克数。以mg损失为单位测量的结果被表征为10%黄铜Einlehner (BE) 磨损值。

[0075] CTAB表面积

[0076] 本文公开的CTAB表面积是通过CTAB(溴化十六烷基三甲基铵)在二氧化硅表面上的吸收、通过离心分离出的过量、和使用表面活性剂电极用十二烷基硫酸钠滴定测定的量来测定。具体地,将约0.5g的二氧化硅粒子置于装有100mL CTAB溶液(5.5g/L)的250mL烧杯中,在电动搅拌盘上混合1小时,然后以10,000RPM离心30分钟。将1mL的10% Triton X-100添加到在100mL烧杯中的5mL澄清上清液中。用0.1N HCl将pH调节到3至3.5,并使用表面活性剂电极(Brinkmann SUR1501-DL)用0.01M十二烷基硫酸钠滴定试样以测定终点。

[0077] 粒径

[0078] 本发明的二氧化硅的粒径的测量是在HORIBA激光散射干燥粒径分布分析仪LA-960上通过散射的激光光线的角度进行。

[0079] 水校正的AbC值

[0080] 使用来自C.W.Brabender Instruments, Inc.的吸收计“C”扭矩流变仪测定吸水值。将约1/3杯的二氧化硅的样品转移到吸收计的混合室中并以150RPM混合。然后以6mL/min的速率添加水,并记录混合粉末所需的扭矩。当水被粉末吸收时,在粉末从自由流动转变为糊状时,扭矩达到最大值。然后将达到最大扭矩时添加的水的总体积标准化为100g的粉末可吸收的水量。由于粉末是以原样基础上使用的(未预先干燥),因此使用粉末的游离水分值以通过以下等式计算“水分校正的水AbC值”。

$$[0081] \quad \text{水校正的AbC值} = \frac{\text{吸收的水(cc)} + \% \text{水分}}{(100(\text{g}) - \% \text{水分})/100}$$

[0082] 5重量% pH

[0083] 通过称取5.0g的样品(精确到0.1g)并将称重的样品转移到250mL烧杯中来测量5% pH。添加95mL的DI水并将样品搅拌5分钟。然后在搅拌样品的同时用pH计测量pH。

[0084] 堆积密度和倾倒密度

[0085] 通过将20.0g的样品放入具有平坦橡胶底的250mL刻度量筒中来测量堆积密度和倾倒密度。记录初始体积并用于通过将所用样品的重量除以该体积来计算倾倒密度。接着将量筒放在以特定的RPM在凸轮上旋转的振实密度机上。凸轮被设计成每秒将量筒升高和降低5.715cm的距离,直到样品体积恒定,通常持续15分钟。记录该最终体积并用于通过将所用样品的重量除以该体积来计算堆积密度。

[0086] 实施例1A: (发明实施例)

[0087] 将383mL的硅酸钠(2.65MR, 1.193g/mL)和957mL的水添加到7L实验室规模的反应

器中,并在来自配备有螺旋桨叶片的顶置式搅拌器的在350RPM的搅拌下加热至85°C。一旦达到85°C,就分别以39.0mL/min和16.4mL/min的速率同时添加硅酸钠(2.65MR,1.193g/mL)和硫酸(1.121g/mL)持续38分钟。38分钟过后,停止硅酸钠和硫酸的流动,并将反应混合物加热至95°C。一旦达到95°C,就以10.2mL/min添加硅酸钠(2.65MR,1.193g/mL)并以足以维持pH 9.6(+/-0.1)的速率添加硫酸(1.121g/mL)持续额外150分钟。在该额外150分钟过后,停止硅酸钠的流动,并通过以5.1mL/min的速率持续流动硫酸(1.121g/mL)而将pH调节至pH 6.0。一旦pH稳定在pH 6.0,就过滤该批次,用14L的水洗涤并在105°C下干燥过夜。

[0088] 实施例1B: (发明实施例)

[0089] 将273mL的硅酸钠(2.65MR,1.193g/mL)和681mL的水添加到7L实验室规模的反应器中,并在来自配备有螺旋桨叶片的顶置式搅拌器的在350RPM的搅拌下加热至85°C。一旦达到85°C,就分别以27.7mL/min和11.7mL/min的速率同时添加硅酸钠(2.65MR,1.193g/mL)和硫酸(1.121g/mL)持续38分钟。38分钟过后,停止硅酸钠和硫酸的流动,并将反应混合物加热至95°C。一旦达到95°C,就以10.7mL/min添加硅酸钠(2.65MR,1.193g/mL)并以足以维持pH 9.6(+/-0.1)的速率添加硫酸(1.121g/mL)持续额外210分钟。在该额外210分钟过后,停止硅酸钠的流动,并通过以5.1mL/min的速率持续流动硫酸(1.121g/mL)而将pH调节至pH 6.0。一旦pH稳定在pH 6.0,就过滤该批次,用14L的水洗涤并在105°C下干燥过夜。

[0090] 实施例1C: (发明实施例)

[0091] 将273mL的硅酸钠(2.65MR,1.193g/mL)和681mL的水添加到7L实验室规模的反应器中,并在来自配备有螺旋桨叶片的顶置式搅拌器的在350RPM的搅拌下加热至85°C。一旦达到85°C,就分别以43.8mL/min和18.4mL/min的速率同时添加硅酸钠(2.65MR,1.193g/mL)和硫酸(1.121g/mL)持续38分钟。38分钟过后,停止硅酸钠和硫酸的流动,并将反应混合物加热至95°C。一旦达到95°C,就以9.8mL/min添加硅酸钠(2.65MR,1.193g/mL)并以足以维持pH 9.6(+/-0.1)的速率添加硫酸(1.121g/mL)持续额外120分钟。在该额外120分钟过后,停止硅酸钠的流动,并通过以4.7mL/min的速率持续流动硫酸(1.121g/mL)而将pH调节至pH 6.0。一旦pH稳定在pH 6.0,就过滤该批次,用14L的水洗涤并在105°C下干燥过夜。

[0092] 实施例2A: (发明实施例)

[0093] 将320mL的硅酸钠(2.65MR,1.193g/mL)和824mL的水添加到7L实验室规模的反应器中,并在来自配备有螺旋桨叶片的顶置式搅拌器的在350RPM的搅拌下加热至85°C。一旦达到85°C,就分别以33.8mL/min和15.1mL/min的速率同时添加硅酸钠(2.65MR,1.193g/mL)和硫酸(1.121g/mL)持续47分钟。47分钟过后,停止硅酸钠和硫酸的流动,并将反应混合物加热至95°C。一旦达到95°C,就以10.4mL/min添加硅酸钠(2.65MR,1.193g/mL)并以足以维持pH 9.6(+/-0.1)的速率添加硫酸(1.121g/mL)持续额外150分钟。在该额外150分钟过后,停止硅酸钠的流动,并通过以5.0mL/min的速率持续流动硫酸(1.121g/mL)而将pH调节至pH 6.0。一旦pH稳定在pH 6.0,就过滤该批次,用14L的水洗涤并在105°C下干燥过夜。

[0094] 表1示出了实施例的分析值。

[0095] 表1

实施 例	初级粒径 均值, SEM (nm)	初级粒径中 值, SEM (nm)	所计数 的粒子 的数目	总压汞 体积 (cc/g)	< 1 $\mu$ m 的 孔的 HgI 孔体积 (cc/g)	BET SA (m <sup>2</sup> /g)	CTAB SA (m <sup>2</sup> /g)
[0096] 1A	120	110	51	1.68	1.29	20	21
1B	145	100	38	0.93	0.43	11	10
1C	150	115	38	0.78	0.36	38	14
2A	113	100	50	1.35	0.74	17	16

[0097] 对比例5A:

[0098] 将594mL的硅酸钠(2.65MR, 1.193g/mL, 被加热至80°C)和1483mL的水添加到7L反应器中,并在350RPM的搅拌下加热至85°C。一旦达到85°C,就分别以60.4mL/min和25.3mL/min的速率同时添加硅酸钠(2.65MR, 1.193g/mL, 被加热至80°C)和硫酸(1.121g/mL)持续38分钟。在38分钟过后,停止硅酸钠的流动,并通过以25.3mL/min的速率持续流动硫酸(1.121g/mL)而将pH调节至pH 6.0。一旦pH稳定在pH 6.0,就过滤该批次,用14L的水洗涤并烘箱干燥过夜。

[0099] 对比例5B:

[0100] 将594mL的硅酸钠(2.65MR, 1.193g/mL, 被加热至80°C)和1483mL的水添加到7L反应器中,并在350RPM的搅拌下加热至85°C。一旦达到85°C,就分别以60.4mL/min和21.6mL/min的速率同时添加硅酸钠(2.65MR, 1.193g/mL, 被加热至80°C)和硫酸(1.121g/mL)持续38分钟。在38分钟过后,停止硅酸钠的流动,并通过以21.6mL/min的速率持续流动硫酸(1.121g/mL)而将pH调节至pH 6.0。一旦pH稳定在pH 6.0,就过滤该批次,用14L的水洗涤并烘箱干燥过夜。

[0101] 对比例5C:

[0102] 将594mL的硅酸钠(2.65MR, 1.193g/mL, 被加热至80°C)和1483mL的水添加到7L反应器中,并在350RPM的搅拌下加热至85°C。一旦达到85°C,就分别以60.4mL/min和29.2mL/min的速率同时添加硅酸钠(2.65MR, 1.193g/mL, 被加热至80°C)和硫酸(1.121g/mL)持续38分钟。在38分钟过后,停止硅酸钠的流动,并通过以29.2mL/min的速率持续流动硫酸(1.121g/mL)而将pH调节至pH 6.0。一旦pH稳定在pH 6.0,就过滤该批次,用14L的水洗涤并烘箱干燥过夜。

[0103] 对比例5D:

[0104] 将594mL的硅酸钠(2.65MR, 1.193g/mL, 被加热至80°C)和1483mL的水添加到7L反应器中,并在350RPM的搅拌下加热至85°C。一旦达到85°C,就分别以60.4mL/min和29.2mL/min的速率同时添加硅酸钠(2.65MR, 1.193g/mL, 被加热至80°C)和硫酸(1.121g/mL)持续38分钟。在38分钟过后,停止硅酸钠的流动,并通过以29.2mL/min的速率持续流动硫酸(1.121g/mL)而将pH调节至pH 6.0。一旦pH稳定在pH 6.0,就过滤该批次,用14L的水洗涤并烘箱干燥过夜。

[0105] 对比例5E:

[0106] 将594mL的硅酸钠(2.65MR, 1.193g/mL, 被加热至80°C)和1483mL的水添加到7L反应器中,并在350RPM的搅拌下加热至85°C。一旦达到85°C,就分别以60.4mL/min和19.1mL/min的速率同时添加硅酸钠(2.65MR, 1.193g/mL, 被加热至80°C)和硫酸(1.121g/mL)持续38分钟。在38分钟过后,停止硅酸钠的流动,并通过以19.1mL/min的速率持续流动硫酸

(1.121g/mL) 而将pH调节至pH 6.0。一旦pH稳定在pH 6.0,就过滤该批次,用14L的水洗涤并烘箱干燥过夜。

[0107] 表2示出了实施例的分析值。

[0108] 表2

实施例	乳光时间 (min)	初级粒径均值, SEM (nm)	总压汞体积 (cc/g)	BET SA (m <sup>2</sup> /g)	CTAB SA (m <sup>2</sup> /g)
5A	15	20	2.87	62	61
5B	25	60	2.73	217	47
5C	11	10	2.62	58	52
5D	26	50	2.96	272	66
5E	33	60	2.75	46	55

[0110] 对比例6A

[0111] 将594mL的硅酸钠(2.65MR, 1.193g/mL, 被加热至80°C)和1483mL的水添加到7L反应器中,并在350RPM的搅拌下加热至80°C。一旦达到85°C,就分别以60.4mL/min和21.6mL/min的速率同时添加硅酸钠(2.65MR, 1.193g/mL, 被加热至80°C)和硫酸(1.121g/mL)持续38分钟。在38分钟过后,停止硅酸钠的流动,并通过以21.6mL/min的速率持续流动硫酸(1.121g/mL)而将pH调节至pH 6.0。一旦pH稳定在pH 6.0,就过滤该批次,用14L的水洗涤并烘箱干燥过夜。

[0112] 对比例6B

[0113] 将594mL的硅酸钠(2.65MR, 1.193g/mL, 被加热至85°C)和1483mL的水添加到7L反应器中,并在350RPM的搅拌下加热至90°C。一旦达到85°C,就分别以60.4mL/min和21.6mL/min的速率同时添加硅酸钠(2.65MR, 1.193g/mL, 被加热至85°C)和硫酸(1.121g/mL)持续38分钟。在38分钟过后,停止硅酸钠的流动,并通过以21.6mL/min的速率持续流动硫酸(1.121g/mL)而将pH调节至pH 6.0。一旦pH稳定在pH 6.0,就过滤该批次,用14L的水洗涤并烘箱干燥过夜。

[0114] 对比例6C

[0115] 将594mL的硅酸钠(2.65MR, 1.193g/mL, 被加热至90°C)和1483mL的水添加到7L反应器中,并在350RPM的搅拌下加热至95°C。一旦达到85°C,就分别以60.4mL/min和21.6mL/min的速率同时添加硅酸钠(2.65MR, 1.193g/mL, 被加热至90°C)和硫酸(1.121g/mL)持续38分钟。在38分钟过后,停止硅酸钠的流动,并通过以21.6mL/min的速率持续流动硫酸(1.121g/mL)而将pH调节至pH 6.0。一旦pH稳定在pH 6.0,就过滤该批次,用14L的水洗涤并烘箱干燥过夜。

[0116] 表3示出了实施例的分析值。

[0117] 表3

实施例	反应温度 (°C)	乳光时间 (min)	初级粒径均值, SEM (nm)	总压汞体积(cc/g)	BET SA (m <sup>2</sup> /g)	CTAB SA (m <sup>2</sup> /g)
6A	80	24	20	2.14	62	47
6B	90	20	25	2.96	52	52
6C	95	18	50	2.00	39	38

[0119] 对比例7A:

[0120] 将594mL的硅酸钠(2.65MR, 1.193g/mL, 被加热至80°C)和1483mL的水添加到7L反应器中,并在650RPM的搅拌下加热至85°C。一旦达到85°C,就分别以60.4mL/min和25.4mL/min的速率同时添加硅酸钠(2.65MR, 1.193g/mL, 被加热至80°C)和硫酸(1.121g/mL)持续38分钟。在38分钟过后,停止硅酸钠的流动,并通过以25.4mL/min的速率持续流动硫酸(1.121g/mL)而将pH调节至pH 6.0。一旦pH稳定在pH 6.0,就过滤该批次,用14L的水洗涤并烘箱干燥过夜。

[0121] 表4示出了实施例的分析值。

[0122] 表4

实施例	初级粒径均值, SEM (nm)	总压汞体积 (cc/g)	BET SA (m <sup>2</sup> /g)	CTAB SA (m <sup>2</sup> /g)
7A	40	2.12	29	23

[0124] 对比例8A

[0125] 将510mL的硅酸钠(2.65MR, 1.193g/mL, 被加热至80°C)和1310mL的水添加到7L反应器中,并在350RPM的搅拌下加热至80°C。一旦达到85°C,就分别以53.7mL/min和24.0mL/min的速率同时添加硅酸钠(2.65MR, 1.193g/mL, 被加热至80°C)和硫酸(1.121g/mL)持续38分钟。在38分钟过后,停止硅酸钠的流动,并通过以24.0mL/min的速率持续流动硫酸(1.121g/mL)而将pH调节至pH 6.0。一旦pH稳定在pH 6.0,就过滤该批次,用14L的水洗涤并烘箱干燥过夜。

[0126] 对比例8B

[0127] 将510mL的硅酸钠(2.65MR, 1.193g/mL, 被加热至80°C)和1310mL的水添加到7L反应器中,并在350RPM的搅拌下加热至80°C。一旦达到85°C,就分别以53.7mL/min和27.5mL/min的速率同时添加硅酸钠(2.65MR, 1.193g/mL, 被加热至80°C)和硫酸(1.121g/mL)持续38分钟。在38分钟过后,停止硅酸钠的流动,并通过以27.5mL/min的速率持续流动硫酸(1.121g/mL)而将pH调节至pH 6.0。一旦pH稳定在pH 6.0,就过滤该批次,用14L的水洗涤并烘箱干燥过夜。

[0128] 对比例8C

[0129] 将510mL的硅酸钠(2.65MR, 1.193g/mL, 被加热至80°C)和1310mL的水添加到7L反应器中,并在350RPM的搅拌下加热至80°C。一旦达到85°C,就分别以53.7mL/min和20.4mL/min的速率同时添加硅酸钠(2.65MR, 1.193g/mL, 被加热至80°C)和硫酸(1.121g/mL)持续38分钟。在38分钟过后,停止硅酸钠的流动,并通过以20.4mL/min的速率持续流动硫酸(1.121g/mL)而将pH调节至pH 6.0。一旦pH稳定在pH 6.0,就过滤该批次,用14L的水洗涤并烘箱干燥过夜。

[0130] 对比例8D

[0131] 将510mL的硅酸钠(2.65MR, 1.193g/mL, 被加热至80°C)和1310mL的水添加到7L反应器中,并在350RPM的搅拌下加热至80°C。一旦达到85°C,就分别以53.7mL/min和19.2mL/min的速率同时添加硅酸钠(2.65MR, 1.193g/mL, 被加热至80°C)和硫酸(1.121g/mL)持续38分钟。在38分钟过后,停止硅酸钠的流动,并通过以19.2mL/min的速率持续流动硫酸(1.121g/mL)而将pH调节至pH 6.0。一旦pH稳定在pH 6.0,就过滤该批次,用14L的水洗涤并烘箱干燥过夜。

## [0132] 对比例8E

[0133] 将510mL的硅酸钠(2.65MR, 1.193g/mL, 被加热至80°C)和1310mL的水添加到7L反应器中,并在350RPM的搅拌下加热至80°C。一旦达到85°C,就分别以53.7mL/min和18.0mL/min的速率同时添加硅酸钠(2.65MR, 1.193g/mL, 被加热至80°C)和硫酸(1.121g/mL)持续38分钟。在38分钟过后,停止硅酸钠的流动,并通过以18.0mL/min的速率持续流动硫酸(1.121g/mL)而将pH调节至pH 6.0。一旦pH稳定在pH 6.0,就过滤该批次,用14L的水洗涤并烘箱干燥过夜。

[0134] 表5示出了实施例的分析值。

[0135] 表5

实施例	乳光时间 (min)	初级粒径均 值, SEM (nm)	总压汞体积 (cc/g)	BET SA (m <sup>2</sup> /g)	CTAB SA (m <sup>2</sup> /g)
[0136] 8A	14	40	2.45	49	43
8B	11	15	2.48	58	51
8C	20	50	2.45	52	36
8D	20	40	2.63	54	33
8E	25	70	2.54	47	35

## [0137] 实施例10A:(发明实施例)

[0138] 将62L的硅酸钠(2.65MR, 1.193g/mL, 被加热至80°C)和154L的水添加到1200L反应器中,并在80RPM的搅拌和80L/min的再循环下加热至85°C。一旦达到85°C,就分别以6.27L/min和2.24L/min的速率同时添加硅酸钠(2.65MR, 1.193g/mL, 被加热至80°C)和硫酸(1.121g/mL)持续38分钟。38分钟过后,停止硅酸钠和硫酸的流动,并将反应混合物加热至95°C。一旦达到95°C,就以1.63L/min添加硅酸钠(2.65MR, 1.193g/mL, 被加热至80°C)并以足以维持pH 9.6(+/-0.1)的速率添加硫酸(1.121g/ml)持续额外150分钟。在该额外150分钟过后,停止硅酸钠的流动,并通过以0.82mL/min的速率持续流动硫酸(1.121g/mL)而将pH调节至pH 6.0。一旦pH稳定在pH 6.0,就过滤该批次,洗涤直到电导率<1500μS,喷雾干燥至5%的目标水分,并研磨至约10μm的粒径。

## [0139] 实施例10B:(发明实施例)

[0140] 将53L的硅酸钠(2.65MR, 1.193g/mL, 被加热至80°C)和133L的水添加到1200L反应器中,并在80RPM的搅拌和80L/min的再循环下加热至85°C。一旦达到85°C,就分别以5.42L/min和1.82L/min的速率同时添加硅酸钠(2.65MR, 1.193g/mL, 被加热至80°C)和硫酸(1.121g/mL)持续38分钟。38分钟过后,停止硅酸钠和硫酸的流动,并将反应混合物加热至95°C。一旦达到95°C,就以1.63L/min添加硅酸钠(2.65MR, 1.193g/mL, 被加热至80°C)并以足以维持pH 9.6(+/-0.1)的速率添加硫酸(1.121g/ml)持续额外180分钟。在该额外180分钟过后,停止硅酸钠的流动,并通过以0.82mL/min的速率持续流动硫酸(1.121g/mL)而将pH调节至pH 6.0。一旦pH稳定在pH 6.0,就过滤该批次,洗涤直到电导率<1500μS,喷雾干燥至5%的目标水分,并研磨至约10μm的粒径。

## [0141] 实施例10C:(发明实施例)

[0142] 将44L的硅酸钠(2.65MR, 1.193g/mL, 被加热至80°C)和115L的水添加到1200L反应器中,并在80RPM的搅拌和80L/min的再循环下加热至85°C。一旦达到85°C,就分别以4.48L/

min和1.51L/min的速率同时添加硅酸钠(2.65MR,1.193g/mL,被加热至80°C)和硫酸(1.121g/mL)持续38分钟。38分钟过后,停止硅酸钠和硫酸的流动,并将反应混合物加热至95°C。一旦达到95°C,就以1.73L/min添加硅酸钠(2.65MR,1.193g/mL,被加热至80°C)并以足以维持pH 9.6(+/-0.1)的速率添加硫酸(1.121g/ml)持续额外210分钟。在该额外210分钟过后,停止硅酸钠的流动,并通过以0.82mL/min的速率持续流动硫酸(1.121g/mL)而将pH调节至pH 6.0。一旦pH稳定在pH 6.0,就过滤该批次,洗涤直到电导率<1500 $\mu$ S,喷雾干燥至5%的目标水分,并研磨至约10 $\mu$ m的粒径。

[0143] 表6a和6b示出了实施例的分析值。

[0144] 表6a

[0145]

实施例	总压汞 体积 (cc/g)	BET SA (m <sup>2</sup> /g)	CTABS A (m <sup>2</sup> /g)	吸油量 (cc/100g)	AbC 吸水量 (cc/100g)	中值 APS ( $\mu$ m)	平均 APS ( $\mu$ m)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 电导率 (Cond) ( $\mu$ S/cm)	倾倒密 度 (lb/ft <sup>3</sup> )	堆积密 度 (lb/ft <sup>3</sup> )	5% pH	325网 孔 (mesh) 残渣 (%)	水分 (%)	亮度
10A	1.50	20	30	84	102	6.9	7.4	850	16.4	32.9	6.9	0	6.1	96.4
10B	1.20	14	23	74	91	7.3	8.0	650	22.3	41.6	7.1	0	4.6	95.4
10C	0.95	15	21	64	82	6.6	7.2	600	25.0	48.0	7.1	0	3.4	94.5

[0146] 表6b

[0147]

实施例	初级粒径均值, SEM (nm)	初级粒径中值, SEM (nm)	SEM 所计数的粒子的数目	C含量 (%)
10A	106	100	114	0
10B	150	100	77	0
10C	130	90	70	0

[0148] 实施例11:牙膏配方

[0149] 将来自以上的本发明二氧化硅掺入牙膏中用于流变性和PCR/RDA测量。配方和结果(表7a)如下所示。本发明实施例的亚锡相容性和氟化物相容性显示于表7b中。

[0150] 表7a

实施例	11A	11B	11C	11D	11E	11F	11G	11H
甘油, 99.7%	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	13.2	13.2	13.2
山梨糖醇, 70.0%	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	42.2	42.2	42.2
去离子水	Q.S.							
PEG-12	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
Cekol 2000	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
焦磷酸四钠	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
糖精钠	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
氟化钠	0.243	0.243	0.243	0.243	0.243	0.243	0.243	0.243
ZEODENT® 165	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	5.0	5.0	5.0
[0151] ZEODENT® 103	20.0							
ZEODENT® 113		20.0						
实施例 10A			20.0			10.0		
实施例 10B				20.0			10.0	
实施例 10C					20.0			10.0
TiO <sub>2</sub>	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
十二烷基硫酸钠	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
香料	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
<b>总计</b>	<b>100</b>							
PCR	113	72	93	109	116	70	94	96
RDA	220	109	114	154	200	78	119	149

[0152] (PCR/RDA在印第安纳大学牙科学院运行)

[0153] 表7b

实施例	亚锡相容性 (%)	氟化物相容性 (%)
[0154] 10A	49	93
10B	60	94
10C	62	92

[0155] 表7a中的数据显示包含本发明的二氧化硅的牙膏实现正常范围内的PCR和RDA值。

[0156] 亚锡相容性 (%)

[0157] 按如下测定上述样品的亚锡相容性。制备包含431.11g的70%山梨糖醇、63.62g的脱氧去离子水、2.27g的二水氯化亚锡和3g的葡萄糖酸钠(sodium gluconate)的储备液。将34g的储备液添加到装有6g待测试二氧化硅样品的50mL离心管中。将离心管置于5RPM的旋转轮(rotating wheel)上,并在40°C下老化1周。老化后,将离心管以12,000RPM离心10分钟,并通过ICP-OES(电感耦合等离子体发射光谱仪)测定上清液中的亚锡浓度。亚锡相容性是通过将样品的亚锡浓度表示为由相同程序制备但未添加二氧化硅的溶液的亚锡浓度的百分比来测定的。

[0158] 氟化物相容性 (%)

[0159] 按如下测定上述样品的氟化物相容性。制备包含1624ppm的氟化物储备液。将30.0g的储备液添加到装有7.0g待测试二氧化硅样品的50mL离心管中。将离心管置于5RPM(或等效搅拌方式)的旋转轮上,并在60°C下老化1小时。老化后,将离心管以12,000RPM离心10分钟(或直至上清液澄清)。上清液中的氟化物浓度通过首先取等分试样,将其转移到装有磁力搅拌棒和等体积的TISAB II缓冲液的塑料瓶中来测定。然后使用预先校正的氟化物

特定离子电极 (Orion型号#96-09BN或等效物) 测量浓度。氟化物相容性是通过将样品的氟化物浓度表示为储备液的氟化物浓度的百分比来测定的。

[0160] 相对牙本质磨损 (RDA)

[0161] 含有本发明的二氧化硅的实施例DC1-DC14的洁齿剂组合物的RDA值是根据Hefferen, *Journal of Dental Res.*, July-August 1976, 55 (4), pp.563-573提出以及Wason美国专利号4,340,583、4,420,312和4,421,527中描述的方法测定的,其内容通过引用其整体而并入本文。

[0162] 菌膜清洁比 (“PCR”)

[0163] 洁齿剂组合物的清洁性能通常以菌膜清洁比 (Pellicle Cleaning Ratio, “PCR”) 值表示。PCR试验测量洁齿剂组合物在固定的刷牙条件下从牙齿上移除菌膜的能力。PCR试验描述于 “In Vitro Removal of Stain with Dentifrice” G.K.Stookey, et al., *J. Dental Res.*, 61, 12-36-9, 1982中。PCR和RDA结果均根据洁齿剂组合物的组分的性质和浓度而变化。PCR和RDA值是无单位的。

[0164] 实施例12: CPC和BAC相容性

[0165] 为了测定对于季铵化合物的给定二氧化硅电容 (capacity), 进行了zeta电位滴定。在滴定中, 通过取所需量的干燥二氧化硅并用去离子水稀释至160g来制备所需二氧化硅的5重量%悬浮液。为了尽可能接近在160g悬浮液中所需的5重量% (8g) 的二氧化硅, 调整所使用的原样二氧化硅的量以补偿所存在的游离水分 (干燥损失) 和硫酸钠的量。将该悬浮液以500rpm磁力搅拌10分钟, 以使二氧化硅完全润湿, 然后用0.5M NaOH或0.5M HCl将悬浮液调节至~8.5的pH, 以帮助初始表面化学的一致性和更直接的对比。

[0166] 然后使用0.25mL增量的5重量%西吡氯铵 (CPC) 或5重量%苯扎氯铵 (BAC) 滴定悬浮液, 每种二氧化硅的电容是通过达到0mV的zeta电位所需的CPC或BAC的体积测定。鉴于大多数试验在接近0mV交叉点时都显示出人为因素, 因此电容被定义为zeta电位变为正值的第一个点。然后使用该点处的体积测定每克二氧化硅的CPC或BAC的质量, 单位为mg/g。

[0167] 发明实施例10A、10B和10C显示较低的CPC和BAC值, 且因此显示显示改善的CPC/BAC相容性 (表8)。

[0168] 表8

	CPC溶液 (g)	CPC-干质 量 (g)	二氧化硅- 干质量 (g)	mg CPC/g 二氧化硅	BAC溶液 (g)	BAC-干质量 (mg)	二氧化硅-干质 量 (g)	mg BAC/g二 氧化硅
[0169] ZEODENT® 113	5.00	250.0	4.66	53.66	4.00	200.0	4.66	42.96
ZEODENT® 120	6.75	337.5	4.62	73.05	5.25	262.5	4.62	56.82
ZEODENT® 103	4.25	212.5	4.70	46.40	3.75	187.5	4.58	40.94
实施例 10A	1.50	75.0	4.77	15.97	1.50	75.0	4.70	15.97
实施例 10B	1.00	50.0	4.77	10.49	1.25	62.5	4.77	13.12
实施例 10C	1.00	50.0	4.82	10.38	1.25	62.5	4.82	12.98

[0170] 实施例13: 香料

[0171] 方法: 将500mg的二氧化硅置于顶空瓶中。添加10 $\mu$ L的香料 (莱姆油, Lot MKCF9356 香料基质), 并使该顶空瓶平衡过夜。在顶空瓶取样之前, 将样品在60 $^{\circ}$ C下轻轻摇动温育60分钟。在GC/MS中分析1mL的顶部空间, 该GC/MS配备有柱流速为1.606mL/min的Stabilwax柱

(0.25mm x 60m),且在40°C至230°C的温度范围内具有6°C/min的温度梯度(HS取样:在65°C下将1mL的顶部空间采样至气密注射器中)。峰面积相对于 ZEODENT® 113的峰强度进行标准化。

[0172] 发明实施例10A、10B和10C显示较高的值,且因此显示显示改善的香料相容性(表9)。

[0173] 表9

[0174]

	$\alpha$ -蒎烯	$\beta$ -蒎烯	$\beta$ -月桂烯	$\alpha$ -蒎品烯	柠檬烯	桉油精	$\gamma$ -蒎品烯	$\alpha$ -伞花烃	蒎品油烯	脱氢对伞花烃	比率的总和
ZEODENT® 113	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	10.00
ZEODENT® 120	0.87	0.79	0.76	0.90	0.85	0.81	0.83	0.76	0.80	0.00	7.37
ZEODENT® 103	1.02	1.06	1.27	1.34	1.09	1.24	1.13	1.06	1.16	1.25	11.62
实施例 10A	1.35	1.46	2.04	1.51	1.53	2.38	1.64	2.79	1.71	2.38	18.80
实施例 10B	1.54	1.68	2.50	2.01	1.79	4.55	1.85	4.60	1.98	3.40	25.91
实施例 10C	1.49	1.50	2.33	2.02	1.70	3.69	1.89	3.50	2.00	3.06	23.18