

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4557546号
(P4557546)

(45) 発行日 平成22年10月6日 (2010. 10. 6)

(24) 登録日 平成22年7月30日 (2010. 7. 30)

(51) Int. Cl.

F I

C O 3 C 10/04 (2006. 01)
 A 6 1 K 6/00 (2006. 01)
 A 6 1 K 33/00 (2006. 01)
 A 6 1 P 1/02 (2006. 01)

C O 3 C 10/04
 A 6 1 K 6/00
 A 6 1 K 33/00
 A 6 1 P 1/02

B

請求項の数 26 (全 33 頁)

(21) 出願番号 特願2003-551081 (P2003-551081)
 (86) (22) 出願日 平成14年12月11日 (2002. 12. 11)
 (65) 公表番号 特表2005-511470 (P2005-511470A)
 (43) 公表日 平成17年4月28日 (2005. 4. 28)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2002/014042
 (87) 国際公開番号 W02003/050053
 (87) 国際公開日 平成15年6月19日 (2003. 6. 19)
 審査請求日 平成17年9月29日 (2005. 9. 29)
 (31) 優先権主張番号 101 61 074.2
 (32) 優先日 平成13年12月12日 (2001. 12. 12)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)
 (31) 優先権主張番号 102 41 496.3
 (32) 優先日 平成14年9月7日 (2002. 9. 7)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 504299782
 ショット アクチエンゲゼルシャフト
 Schott AG
 ドイツ連邦共和国 マインツ ハッテンベルクシュトラッセ 10
 Hattenbergstr. 10, D-55122 Mainz, Germany
 (74) 代理人 100088096
 弁理士 福森 久夫
 (72) 発明者 ツィンマー, ヨーゼ
 ドイツ連邦共和国, ディー55218,
 インゲルヘイム, リングガッセ 29

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 デンタルケア、即ち、口腔の衛生のための抗菌性ガラスセラミックの使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

口腔の衛生部門並びにデンタルケア部門におけるガラスセラミック粉末の使用であって、
 そこにおいて出発ガラスは（酸化物に基づく重量・%を単位とする）下記の組成、即ち、

SiO₂ 30-70重量・%
 Na₂O 0-40重量・%
 K₂O 0-40重量・%
 CaO 5-40重量・%
 MgO 0-40重量・%
 Al₂O₃ 0-5 重量・%
 P₂O₅ 0-20重量・%
 B₂O₃ 0-5 重量・%
 ZnO 0-10重量・%

及び0-30重量・%のXF_yを有しており、その際、XはNa、K、Mg、Caであることが可能であり、
y = 1 または y = 2 であり、そこにおいてNa₂O + K₂O + CaOの総計は10重量・%以上、
 70重量・%以下であることを特徴とする使用。

【請求項 2】

口腔の衛生部門並びにデンタルケア部門におけるガラスセラミック粉末の使用であって、
 そこにおいて出発ガラスは（酸化物に基づく重量・%を単位とする）下記の組成、即ち、
 SiO₂ 30-70重量・%

Na ₂ O	0-40重量・%
K ₂ O	0-40重量・%
CaO	5-40重量・%
MgO	0-40重量・%
Al ₂ O ₃	0-5 重量・%
P ₂ O ₅	1-20重量・%
B ₂ O ₃	0-5 重量・%
ZnO	0-10重量・%

及び0-30重量・%のXF_yを有しており、その際、XはNa、K、Mg、Caであることが可能であり、y = 1 または y = 2 であることを特徴とする使用。

10

【請求項 3】

口腔の衛生部門並びにデンタルケア部門におけるガラスセラミック粉末の使用であって、そこにおいて出発ガラスは（酸化物に基づく重量・%を単位とする）下記の組成、即ち、

SiO ₂	30-60重量・%
K ₂ O	0-30重量・%
Na ₂ O	5-30重量・%
CaO	5-30重量・%
P ₂ O ₅	2-10重量・%
ZnO	0-10重量・%

及び0-30重量・%のXF_yを有しており、その際、XはNa、K、Mg、Caであることが可能であり、y = 1 または y = 2 であることを特徴とする使用。

20

【請求項 4】

口腔の衛生部門並びにデンタルケア部門におけるガラスセラミック粉末の使用であって、そこにおいて出発ガラスは（酸化物に基づく重量・%を単位とする）下記の組成、即ち、

SiO ₂	30-60重量・%
K ₂ O	5-30重量・%
Na ₂ O	0-30重量・%
CaO	5-30重量・%
P ₂ O ₅	2-10重量・%
ZnO	0-10重量・%

及び0-30重量・%のXF_yを有しており、その際、XはNa、K、Mg、Caであることが可能であり、y = 1 または y = 2 であることを特徴とする使用。

30

【請求項 5】

前記出発ガラス中でNaとKの総計が5-40重量・%に相当することを特徴とする、請求項第1乃至第4の何れか1項に記載のガラスセラミック粉末の使用。

【請求項 6】

前記歯の再石化のための請求項第1乃至第5の何れか1項に記載のガラスセラミック粉末の使用。

【請求項 7】

歯肉からの出血を治療するための請求項第1乃至第5の何れか1項に記載のガラスセラミック粉末の使用。

40

【請求項 8】

口臭を減らすための請求項第1乃至第5の何れか1項に記載のガラスセラミック粉末の使用。

【請求項 9】

歯周病を治療するための請求項第1乃至第5の何れか1項に記載のガラスセラミック粉末の使用。

【請求項 10】

虫歯（カリエス）を治療するための請求項第1乃至第5の何れか1項に記載のガラスセラミック粉末の使用。

50

【請求項 1 1】

歯の感覚麻痺のための請求項第1乃至第5の何れか1項に記載のガラスセラミック粉末の使用。

【請求項 1 2】

口腔内の炎症を治療するための請求項第1乃至第5の何れか1項に記載のガラスセラミック粉末の使用。

【請求項 1 3】

歯石の形成を阻止するための請求項第1乃至第5の何れか1項に記載のガラスセラミック粉末の使用。

【請求項 1 4】

請求項第1乃至第13の何れか1項に記載のガラスセラミック粉末の使用において、その際、前記ガラスセラミックの結晶質の主要・相がアルカリ・アルカリ土類・珪酸塩およびアルカリ珪酸塩でできていることを特徴とする使用。

【請求項 1 5】

請求項14に記載のガラスセラミック粉末の使用において、その際、前記結晶質の主要・相がナトリウム・カルシウム・珪酸塩およびカルシウム珪酸塩でできていることを特徴とする使用。

【請求項 1 6】

請求項第1乃至第15の何れか1項に記載のガラスセラミック粉末の使用において、2重量・%以下の濃度でAg、Au、I、Cu、Ceのいずれかより選択される金属イオンを含有することを特徴とする使用。

【請求項 1 7】

出発ガラスに基づく前記ガラスセラミック粉末がセラミック化されて粉末状に形作られることを特徴とする、請求項第1乃至第16の何れか1項に記載のガラスセラミック粉末の使用。

【請求項 1 8】

前記ガラスセラミック粉末が大きな固まりのガラス乃至リボンのセラミック化に続いて、粉砕されて作られることを特徴とする、請求項第1乃至第16の何れか1項中に記載のガラスセラミック粉末の使用。

【請求項 1 9】

前記ガラスセラミックの粒子サイズは100 μ m以下であることを特徴とする、請求項第1乃至第18の何れか1項に記載のガラスセラミック粉末の使用。

【請求項 2 0】

ガラスセラミック粉末を少なくとも0.1-30重量・%含有しており、そこにおいて、出発ガラスは、即ち、

SiO ₂	30-70重量・%
Na ₂ O	0-40重量・%
K ₂ O	0-40重量・%
CaO	5-40重量・%
MgO	0-40重量・%
Al ₂ O ₃	0-5重量・%
P ₂ O ₅	1-20重量・%
B ₂ O ₃	0-5重量・%
ZnO	0-10重量・%

及び0-30重量・%のXF_yの組成を有しており、その際、XはNa、K、Mg、Caであることが可能であり、また、y = 1またはy = 2であることを特徴とするデンタルケア又は口腔の衛生のための処方。

【請求項 2 1】

ガラスセラミック粉末を少なくとも0.1-30重量・%含有しているデンタルケア及び・又は口腔衛生のための処方において、その際、前記ガラスセラミック粉末の出発ガラスの組

10

20

30

40

50

成は下記の通り、即ち、

SiO ₂	30-60重量・%
K ₂ O	0-30重量・%
Na ₂ O	5-30重量・%
CaO	5-30重量・%
P ₂ O ₅	2-10重量・%
ZnO	0-10重量・%

及び0-30重量・%のXF_yであり、その際、XはNa、K、Mg、Caであることが可能であり、また、y = 1またはy = 2であることを特徴とする処方。

【請求項 2 2】

10

ガラスセラミック粉末を少なくとも0.1-30重量・%含有しているデンタルケア及び・又は口腔衛生のための処方において、その際、前記ガラスセラミック粉末の出発ガラスの組成は下記の通り、即ち、

SiO ₂	30-60重量・%
K ₂ O	5-30重量・%
Na ₂ O	0-30重量・%
CaO	5-30重量・%
P ₂ O ₅	2-10重量・%
ZnO	0-10重量・%

及び0-30重量・%のXF_yであり、その際、XはNa、K、Mg、Caであることが可能であり、また、y = 1またはy = 2であることを特徴とする処方。

20

【請求項 2 3】

歯の再石化のため、デンタルケアにおいて使用するための請求項第 2 0 乃至第 2 2 の何れか1項に記載の処方。

【請求項 2 4】

虫歯予防のためのデンタルケアにおいて使用するための請求項第 2 0 乃至第 2 2 の何れか1項に記載の処方。

【請求項 2 5】

歯の感覚麻痺のためのデンタルケアにおいて使用するための請求項第 2 0 乃至第 2 2 の何れか1項に記載の処方。

30

【請求項 2 6】

練り歯磨き、洗口液、デンタルフロスおよび入れ歯用の洗浄剤としてデンタルケア部門において使用するための請求項第 2 0 乃至第 2 2 中の何れか 1 項中に記載の処方。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明の目的は抗菌性作用、炎症を抑える作用、再石化作用並びに歯石の付着を阻止する作用のあるガラスセラミック乃至抗菌作用のあるガラスセラミック粉末をデンタルケアのために使用することである。この種のガラスセラミック乃至この種のガラスセラミック粉末の可能とされる出発ガラスには、30-75重量・%のSiO₂、0-40重量・%のNaO₂、0-40重量・%のCaO、0-20重量%のP₂O₅が含有されており、その際、Na₂O + K₂O + CaOの総計が10・重量%以上70・重量%以下となる。

40

【背景技術】

【0 0 0 2】

L.L.ヘンシュ、J.ウイルソン共著のAn Introduction to Bioceramics、World Scientific出版(1933年)中には、生体に作用し、且つ部分的に抗菌作用も備わっているガラスのことが生体ガラスとして詳述されている。この種の生体ガラスは水分を含む媒質中でこれがヒドロキシアパタイト・皮膜を形成するという特徴により際立っている。重金属を含有していない抗菌性のアルカリ・アルカリ土類・珪酸塩・ガラスについてはドイツ国出願第19932238号および同第19932239号明細書中に詳述されている。

50

【0003】

米国特許第5,676,720号明細書によれば、40-60重量・%の SiO_2 、5-30重量・%の Na_2O 、10-35重量・%の CaO 、0-12重量・%の P_2O_5 を含有しているガラス粉末が公知となっており、その際この種の組成のガラスから作られたガラスセラミックについても公知となっている。しかしこの米国特許第5,676,720明細書中には結晶・相に関する記載が全くない。

【0004】

米国特許第5,981,412号明細書中には、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ という結晶・相を持っている医療用の生体に作用する生体セラミックについて詳述されている。この晶子サイズは約 $13\mu\text{m}$ である。病原菌の発生と結晶化に適合した温度調節ステップと共にセラミック化される。例えば K_1C のような力学特性に重点が置かれている。この結晶・相の割合は34-60体積・%である。米国特許第5,981,412号明細書中には、高温・相が重要であって、この明細書中においてのみ記載の特殊な条件下において生み出される一枚だけの結晶・相について詳述されている。デンタルケアの部門における使用については述べられていない。

10

【0005】

生体に作用するガラスを練り歯磨きやジェルに使用する件は、例えば、W097/27148中に詳述されている。米国特許第5,427,768号明細書および同第5,268,167によれば、カルシウム(Ca)や燐を含有しており、また適当なイオンを排出することにより歯を再石化させることになる無機の非金属素材が公知となっている。

【0006】

上記のガラスをデンタルケア乃至口腔の衛生部門において使用する際の欠点は、イオンが複雑に遊離させられて、これらのガラスは(研磨剤として使用する際の)その研磨作用を調整できなくなるという点である。

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

従って、本発明の目的は、従来の技術に見られる欠点等を持っていない材料をデンタルケア及び・又は口腔の衛生のために提示することであり、特に、材料には調整可能な研磨効果が明らかに備わっていなければならない。他方、それらの材料には抗菌作用も備わっている必要がある。さらに、これらの材料には、歯の再石化を加速する作用並びに、歯石の形成を阻止し、更に、炎症を抑える作用により歯肉の強化が図られるものでなければならない。

30

【課題を解決するための手段】

【0008】

従来の技術水準の諸欠点は、これらが本発明中に記載されているガラスセラミックまたはガラスセラミック粉末をデンタルケア及び・又は口腔の衛生領域において使用する時には克服可能であることを本発明者は発見した。

本発明において、ガラスセラミック粉末にはガラスセラミック・繊維、球(直径 $100\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $20\mu\text{m}$ 以下)およびガラスセラミック・小球(直径 $100\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $20\mu\text{m}$ 以下)が含まれている。

【0009】

40

本発明に係るガラスセラミックは、デンタルケア及び・又は口腔の衛生部門において歯の研磨剤、歯石付着防止剤、過敏な歯のための感覚麻痺剤として、口の中に酸の形成を少なくするため並びにその抗菌作用による口臭の予防並びに歯の再石化のため乃至歯・表面上の石灰層の強化を目的として使用可能である。

【0010】

特に適しているのはガラスセラミック乃至、抗菌特性以外に、炎症抑制特性、再石化特性、歯石付着除去特性、感覚麻痺特性を持っているこのタイプのガラスセラミックできている粉末である。

【0011】

特に好都合とされるのはガラスセラミック、特にガラスセラミック粉末であり、そこに

50

において出発ガラスは酸化物に基づいて重量・%で示された下記の組成、即ち、

SiO ₂	30-70重量・%
Na ₂ O	0-40重量・%
K ₂ O	0-40重量・%
CaO	5-40重量・%
MgO	0-40重量・%
Al ₂ O ₃	0-5 重量・%
P ₂ O ₅	0-20重量・%
B ₂ O ₃	0-5 重量・%
ZnO	0-10重量・%

10

及び0-30重量・%のXF_yの組成を有しており、その際、XはNa、K、Mg、Caであることが可能であり、また、y = 1またはy = 2であり、また、特に、Na₂O + K₂O + CaOの総計は5-70重量・%に相当する。

【0012】

代案として下記の出発ガラスの形態、即ち、

SiO ₂	30-60重量・%
K ₂ O	0-30重量・%
Na ₂ O	5-30重量・%
CaO	5-30重量・%
P ₂ O ₅	2-10重量・%
ZnO	0-10重量・%

20

及び0-30重量・%のXF_yの組成を有しており、その際、XはNa、K、Mg、Caであることが可能であり、また、酸化物に基づく重量・%を単位としてy = 1またはy = 2である。

【0013】

その他の形態として、本出発ガラスは下記の組成、即ち

SiO ₂	30-60重量・%
K ₂ O	5-30重量・%
Na ₂ O	0-30重量・%
CaO	5-30重量・%
P ₂ O ₅	2-10重量・%
ZnO	0-10重量・%

30

及び0-30重量・%のXF_yの組成を有しており、その際、XはNa、K、Mg、Caであることが可能であり、また、酸化物に基づく重量%を単位としてy = 1またはy = 2である。

【0014】

上記の出発ガラスから得られたガラスセラミックの結晶質の主要・層が、アルカリ・アルカリ土類・珪酸塩及び・又はアルカリ・珪酸塩できていると特に好都合である。

【0015】

本発明に係るガラスセラミック乃至同じく本発明に係るガラスセラミック粉末は、これらがバクテリア、真菌類並びに生活環境破壊物質の作用に対していずれにしても生物学的に抵抗力を有していることにより特徴づけられている。本発明に記載のガラスセラミックは人と接触する際には粘膜に障らず、しかも、毒物学上安全である。

40

【0016】

デンタルケア及び・又は口腔の衛生部門において本発明に係るガラスセラミックを使用する際、最大限の重金属濃度は、例えばPbについては20ppm以下、Cdは5ppm以下、Asは5ppm以下、Sbは10ppm以下、Hgは1ppm以下、Niは10ppm以下である。

この場合、例えば、着色するイオンまたはコロイドを組み込んで作られる色ガラスの場合は例外である。

本出願における記載はすべて塩基性酸化物に基づいて重量・%を単位として記載されている。

【0017】

50

本発明に係るガラスセラミックの製造に使用されるセラミック化されていない出発ガラスは網状形成体として SiO_2 を30-70重量・%含有している。濃度が低めの時には自然発生的な結晶化傾向が大いに強化されるが、化学的な抵抗力は低下する。 SiO_2 ・値が高めであると、結晶化の安定性が同じく低下して、加工温度が著しく高められることから、高温成形特性が劣化させられる結果となる。その上 SiO_2 はセラミック化の際に発生する結晶・相の構成要素であり、これはセラミック化に起因して結晶質・相の割合が高いとされる限り、然るべく高い濃度でガラス中に含有されていなければならない。

【0018】

Na_2O はガラスを溶解する際の融剤として使用される。5%以下の濃度の時アルカリ酸化物の存在下では溶解反応は負の影響を受ける。ナトリウムはセラミック化の際に形成される相の一構成要素であり、これは、セラミック化に起因して結晶質・相の割合が高く調整される限り、ガラス中に然るべく高濃度で含まれていなければならない。

10

【0019】

K_2O はガラスを溶解する際の融剤として作用する。その上カリウムは水分含有システム中で排出される。ガラス中のカリウム濃度が高いと、カリウム・珪酸塩のようなカリウムを含有している相が同じく析出される。溶解度を保証するため、アルカリ類の総計は5重量・%以上でなくてはならない。 K_2O ・含有量については0-25重量・%であるとより好都合であり、0-10・重量%であると特に好都合であるが、これを0-40重量・%の範囲内にすることが可能である。

20

【0020】

そのガラスの化学的な抵抗力並びにイオン排出量は P_2O_5 含有量により調整可能である。 P_2O_5 含有量は0-15重量・%である。 P_2O_5 ・数値が高めの時、ガラスセラミックの加水分解に対する抵抗力は過度に低くなる。

【0021】

可溶性を改善するため、5重量・%以下の B_2O_3 のガラスにしなければならない。

【0022】

高過ぎない化学的抵抗力を達成するため、 Al_2O_3 の量を5重量・%以下にしなければならない。 Al_2O_3 はそのガラスの化学的な抵抗力を調整するために使用される。

【0023】

ガラスセラミックの抗菌特性、特に、微生物に対する抵抗力を強化するため、例えば、Ag、Au、I、Ce、Cu、Zn、Snのような抗菌作用のあるイオンを5重量・%以下の濃度で含有することができる。

30

【0024】

更にその他に、例えば、Ag、Cu、Au、Liのようなイオンを融解物の高温伝導率の調整並びに高周波数・溶解法による融解度の改善のために添加剤として含有することができる。これらのイオンの濃度は5重量・%以下にすることとする。

【0025】

例えば、Fe、Cr、Co、V、Cu、Mn、Agのような着色するイオンは個々に或いは組み合わせて1重量・%以下の総濃度として含有可能である。

【0026】

歯の硬化のため、ガラスセラミックに使用される基本ガラスとして XF_y を0-30重量・%含有することができ、その際、XはNa、K、Mg、Caであることが可能であり、また、 $y = 1$ もしくは $y = 2$ の何れかである。

40

【0027】

本発明に記載のガラスセラミックは、通常、粉末状のものを使用する。この出発ガラスのセラミック化はガラスブロック乃至ガラスリボンを用いて行うが、ガラス粉末を利用することもある。それらのセラミックブロックやリボンはセラミック化後に粉砕されなければならない。この粉末のセラミック化が済むと、そのセラミック化の過程に発生したかたまりを除去するため、改めて同じく粉砕される必要がある。粉砕は乾式或いは水分を含有する粉砕機や水分を含有しない粉砕機中で遂行することができる。

50

【0028】

粉末状にセラミック化する場合の利点として決定的なものは、晶子サイズが非常に細かいにもかかわらず、相を成している全割合が高いという点である。そのうえ、粉碎の際に生じた表面欠陥部に付着する晶子が生える点である。その表面の摩擦学的な活性化は粉末の反応度を高めている。

【0029】

粉碎することにより表面に非常に多くの病原菌を発生させることから、これと同時に非常に多くの結晶が生え始めるだけでなく、結晶質相の割合が高いにもかかわらず極端に小さな晶子サイズを達成することができる。従って、米国特許第5,981,412号中に記載されているような病原菌の形成に備えて補足的に温度調節・処理を別個に行う必要はない。

10

【0030】

粒子サイズは500 μm 以下であることが通例である。100 μm 以下ないし20 μm 以下の粒子サイズであると目的に合致していることが証明された。特に適している粒子サイズは10 μm 以下並びに5 μm 以下並びに2 μm 以下である。一番適しているのは1 μm 以下の粒子サイズにすることである。

【0031】

組成や粒子サイズが異なっている組成ゾーンに由来するさまざまなガラス粉末を混合すると、所定の効果等を組み合わせることができる。

【0032】

出発ガラスのブロックまたはリボンがセラミック化される場合、30重量・%以上の結晶質・相の割合を目指している限り、晶子サイズは10 μm 以上の範囲内となる。この結晶化は特別迅速に遂行される。結晶化の温度は T_g の上で50 ないし400 になる。ここにおいてセラミック化は多段式の熱によるプロセスとしても遂行可能である。このセラミック化では最初、表面制御される。表面からガラスの内部へ向かって針上の晶子が生える。ガラスの内部にも同じく若干の晶子が生え始める。これらは球状結石の特徴を有している。粉末をセラミック化させる際、表面が高いせいで最初に針状の晶子が生える。

20

【0033】

出発ガラスのセラミック化は表面制御される。セラミック化に先立って出発ガラスのリボンないしブロックを粉碎して粉末にすると、その結晶化温度は低い数値に顕著にずれた。結晶は粉末粒子の表面から内部へ成長を始める。セラミック化を進めてゆくと、それらの粒子は外側だけ結晶質の相を持ち、また内部では非晶質のままの状態が達成される。粒子サイズの選び方により平均の晶子サイズが決められる。表面に粒子を部分的に結晶化させることにより、部分的にセラミック化された粉末の反応並びにイオン排出の際には特別の効果を達成することができる。例えば、表面にガラスと比較して一層反応的な一枚の相が生み出されると、イオン排出の短期反応と長期反応を組み合わせることができる。

30

【0034】

セラミック化後のガラス中の結晶・相の割合は5重量・%以上である。出発ガラスの組成の違いによっては、ほぼ100重量・%に近い晶子の相の割合を達成することができる。

より好都合とされる範囲は、相の割合が10重量・%以上並びに30重量・%以上である。更に好都合とされる範囲は50重量・%の範囲である。

40

【0035】

セラミック化・温度によってはセラミック化の過程中に発生したかたまりを再び溶かすためにそれらのセラミック化済みの粉末を改めて粉碎することもある。

【0036】

結晶の主要・相はアルカリ・アルカリ土類・珪酸塩及び・又は、特にNaCa・珪酸塩とCa・珪酸塩のようなアルカリ土類珪酸塩であり、そこにおいて、これらの相の割合はセラミック化過程により影響を受け得る。

【0037】

例えば AgPO_3 、 SiP_2O_7 、 SiO_2 のような銀及び・又は磷及び・又は珪素を含有可能なその他の副次的な結晶・相も出発ガラスの組成が特殊な場合には発生可能である。

50

【 0 0 3 8 】

この組成範囲に由来する燐含有のガラスセラミックは水を含む媒質中では生体に作用可能である、即ちこれらは水性システム中ではその表面並びに異物の表面にもヒドロキシアパタイト・皮膜を形成する。従って、この種の粉末は生物材料として、または、再石化プロセスがそこでは重要な役割を演じている使用法において、即ちデンタルケアの部門で使用されるのに特に適している。

【 0 0 3 9 】

化学の反応性乃至イオン排出にこれらの相及び相の割合は影響を及ぼす。主要な障らない特性、pH・値並びに抗菌性および炎症抑制作用がこれを介して調整可能となるように、化学反応性とイオンの排出は制御可能である。

10

【 0 0 4 0 】

これらの結晶質の相にはガラス相より別の化学抵抗力が顕著に見られる。この化学抵抗力は高めることも引き下げることもできる。これらの化学の諸特性以外に、それらの結晶主要層・特性に従って力学特性、磨耗特性と光学特性は修正される。

【 0 0 4 1 】

リボンについてそのセラミック化温度が700 以下という比較的低温の場合、最初に二個までのNa・Ca・珪酸塩が形成される。これらが $(\text{Na}_2\text{CaSi}_3\text{O}_8 / \text{Na}_2\text{CaSiO}_4) / \text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{SiO}_3)_3$ であると特に好都合である。温度が700 以上の場合、再結晶化が生じる。

【 0 0 4 2 】

生じる結晶質の相には基本的にガラス相より高めの水溶性が一部見られる。従って、相の割合を適切に調節することにより、粉末のイオン排出並びに水溶液中のpH・値並びに生物学的な作用に影響を及ぼすことができる。

20

【 0 0 4 3 】

水の中または水溶液中で結晶質の相を溶解する際、蜂の巣状または多孔性の表面組織が取り残され、これらは処方に際して特に、粉末の透過、反射および光の拡散のような光学特性に影響を及ぼす。水性システムの中で解かす場合、ナノ粒子の形成も同様に観察される。

【 0 0 4 4 】

本発明に係るガラスセラミック粉末はデンタルケア乃至口腔の衛生のための数多くの処方に使用可能である。ここでは例示的に練り歯磨きについてのみ述べることにする。結晶質の相を解かすことによりナノ粒子が生じる。これらのナノ粒子は特に、歯の中のチューブリン・チャネルを密閉すると同時に、知覚過敏の歯に対して感覚麻痺作用を備えている。その中で本発明に係るガラスセラミックを使用するデンタルケア乃至口腔の衛生のための処方の場合、水を使わずに行うことも、或いは水を含有することもできる。特に好都合とされるのは、ガラス粉末の粒子サイズが $10\mu\text{m}$ 以下の時である。本発明に記載の通りのガラスセラミック乃至ガラスセラミック粉末をデンタルケアおよび口腔の衛生の処方として使用する場合、セラミック化に基づく純粋なガラス粉末を使用する場合とは異なり、粉末並びに処方がその反応性に基づき限定付きで調節可能であり、特に、対応するガラスより強く反応することができるという点である。ガラス粉末の代わりにガラスセラミック粉末を使用すると、ヒドロキシ・アパタイトの形成とイオン排出のスピードが著しく加速される。練り歯磨きの部門で使用されるガラス粉末に比べるとこれらは著しい利点が明示される、なぜならば、作用時間を短時間しか必要としていないからである。デンタルケアのために処方する際には、本発明に記載のガラスセラミック粉末は歯肉からの出血とか、歯周病の予防並びに、口臭を抑えるのに有効であって、しかも歯を白くするのに役立っている。デンタルケアの範囲に基づく処方として挙げられているのは、例えば、洗口液、練り歯磨きまたはデンタルフロスである。この種のを処方する際に本発明に記載されている通りのガラスセラミックを使用すると、保存剤乃至例えば、トリクロサンのようなその他の抗菌作用物質を使用しないで済むことになる。Caや P_2O_5 を排出することにより歯の表面の再石化スピードが加速される。これらのガラスセラミック乃至ガラスセラミック粉末の炎症を抑える作用により、更に歯肉炎を予防することになり、また、歯肉からの出血

30

40

50

を有効に治療することもできる。デンタルケア乃至口腔の衛生のために処方する場合、このガラスセラミック粉末の濃度は組成全体に基づいて0.1 - 10重量・%の範囲内であると好都合であり、より好ましくは1 - 10重量・%であり、一番好ましいのは0.1 - 5重量・%である。

【0045】

デンタルケアのための処方において、ガラス粉末は研磨剤として使われるだけでなく、歯の感覚麻痺のために役立つ。

【0046】

従来公知であってデンタルケアや口腔の衛生用の処方として使用されてきたガラス粉末との比較において、これらのヒドロキシアパタイト・皮膜を一層良好且つ一層迅速に形成できるその理由は、結晶化された素材が既に用意されている点にある。続いて結晶質のサブユニットを歯の表面ないチューブユリン・チャンネル中に貯蔵することができる。処方に基づくか、或いは適用期間内に結晶を溶解させることにより、部分的に溶解するか、或いはいずれにせよ、歯の表面に付着するか、或いは、チューブユリン・チャンネル中に入り込むナノ粒子が形成される。これらのナノ粒子は歯の表面に付着して、そこにミネラル皮膜を形成するのに特に適している。ガラスセラミック粉末に弗化物が含まれている時、まさにこれに該当する。ガラス粉末との比較における利点はこの結晶質のナノ粒子が歯の表面にでこばこに固着して、漱いだ後もそこに同じく残っていることから、遊離した弗化物ないしカルシウムと燐により歯を長期的に硬化させるという点にある。

【0047】

特にヒドロキシアパタイトとナノ粒子を形成することにより達成可能とされるのは、その管状のチャンネルを閉鎖することである。デンタルケア又は口腔の衛生用の薬剤として本発明に記載されている通りのガラスセラミック乃至ガラスセラミック粉末を使用することにより歯の痛みを阻止する効果があり、しかも露出した象牙質の溝を通して歯神経または歯のニューロンまで達し、これを感じ麻痺することのできるカリウム・イオンまたはカルシウム・イオンを遊離することができる。これにより痛みから開放された歯磨きが可能になり、また、温度差に対する歯の過敏性を引き下げることができる（歯ないし歯神経・歯根の感覚麻痺法）。

【0048】

更にそのほかに、ガラスセラミック乃至ガラスセラミック粉末から歯を硬化させる弗化物・イオンを遊離することができる。ガラスセラミック乃至ガラスセラミック粉末からポリ燐酸塩を遊離することに基づき歯石の形成を減らして、既存の歯石は分解される。歯石の付着を防ぐその他の成分は亜鉛・イオンである。これらは同じくガラスセラミック粉末の構成要素であり、また水溶液中でこれから遊離される。

【0049】

例えば、練り歯磨きまたは歯磨きクリーム、歯磨きジェル、歯を清潔にする薬剤のようなその他の所望とされる成分は、歯石の付着を阻止する作用のあるポリ燐酸塩の安定剤、即ち、ガラスセラミックから遊離される合成された陰イオンポリマーのポリカルボキシレート（SAPP）であり、これは歯神経に対して痛みを及ぼすか、或いは痛みの原因となる砂糖のような素材の立入りをブロックする働きを持っている。

【0050】

上記のポリマーのポリカルボキシレートの代わりに、例えば、ポリスルホン酸塩、ポリスルホン酸塩とポリホスホン酸をそのSAPP・含有量の半分以上含有していると通例であるが、少なくとも部分的に含有しているその他の種類のSAPPを使用する。これらのタイプのさまざまなポリマーは、マレイン酸、クロトン酸、ソルビン酸、 α ・クロルソルビン酸、桂皮酸、ムコン酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸、アコニット酸、アンゲリカ酸、ウンベル酸またはフマル酸または無水物を、然るべく重合されたエチレンを含有する不飽和のカルボン酸、スルホン酸、硫酸またはホスホン酸であって、活性化オレフィンの炭素・炭素二重結合および1個のカルボキシル基、スルホン基、硫酸基またはホスホン酸基を少なくとも一つ含有しているものと置換することにより製造可能であ

る。記載されている酸または無水物と共重合可能とされているその他のオレフィンを含んでいるモノマーに含まれるのはビニルアセテートである。塩化ビニル、ジメチルマレート及びこれらに類似の不飽和モノマーおよび作られた共重合体は、これらが水に溶けることができ、しかも、膨張可能にするため、十分な量の酸性または中性もしくは中和可能な酸性の基を含有させられている。このタイプのポリカルボキシレート・共重合体については米国特許明細書第4138477号明細書並びに同第4183914号明細書中に詳述されている。

【 0 0 5 1 】

例えば、唾液のような水溶液中でガラスセラミックから遊離されたフッ化イオンは同じくガラスセラミックから遊離された磷酸塩を酵素の攻撃に対して安定化させ、他方、歯を硬化させる特性並びに虫歯にならないようにする特性をそれらの組成に伝達するために役立っている。ガラスセラミック乃至ガラスセラミック粉末から遊離したそれらのフッ化イオンを補足して処方箋には例えば、フッ化ナトリウムやフッ化カリウムのような水溶性のアルカリ金属弗化物、フッ化キュプラのようなフッ化第一銅、フッ化スズのようなフッ化スズ、アンモニウムフルオル珪酸塩、ナトリウム-およびアンモニウムフルオルジルコン酸塩、ナトリウム-およびカリウムフルオル磷酸塩、アルミニウムフルオル磷酸塩（モノ-、ジ-およびトリ-）およびフッ化されたナトリウムカルシウムピロ磷酸塩のような他社のフッ化イオンを添加することができる。

【 0 0 5 2 】

本発明に記載されている通りの組成の、口腔に優しい担体または基本物質は、このタイプの組成が練り歯磨きである時には、水、保湿剤、本体を形成する物質、界面活性剤（テンシード）または洗浄剤（合成テンシード）および研磨剤が含有されていることは好都合とされる。ここで使われる水はどれも飲料水でなければならないが、100ppm以下の硬度であると特に好都合であるが、炭酸カルシウムとしては200ppmより低めの硬度にしなければならない。一番良いとされるのはミネラル分を取り除いたラジウム光線を照射済みの水である。水と保湿剤は練り歯磨きの液体部分を形成している。練り歯磨きの保湿成分には、グリセリン、ソルビットとポリエチレングリコールのような複数の保湿剤がミックスされていると好都合であるが、ポリエチレングリコールが一番良いとされる、しかし、別の保湿剤を混合したものおよび個々の保湿剤も同様に使用可能とされる。使用できるその他の保湿剤を挙げると、プロピレングリコールとポリプロピレングリコールである。ポリエチレングリコール・保湿剤の通常の分子量範囲は200-1000であり、例えば約600というような400-600または800であると好都合である。

【 0 0 5 3 】

本体を形成する物質、即ち、ゼリー剤または練り歯磨き・原料の濃縮剤はこの種の各作用因子になることができるが、これらの中で最も多く使われるのは天然および合成のゴムとコロイドのクラスのものである。これらの中で好都合に使用可能とされるのは、カラゲナン（アイルランドの苔）、カンタンゴムとナトリウムカルボキシメチルセルローズが挙げられているが、同じく、トラガカントゴム、澱粉、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシエチルプロピルセルローズ、ヒドロキシブチルメチルセルローズ、ヒドロキシプロピルメチルセルローズとヒドロキシエチルセルローズ（これはNatrosol（商標登録マーク）として入手可）もある。例えば、Syloid（商標登録マーク）244、のようなコロイド状の珪酸および、例えば、Laponite（商標登録マーク）のような合成のヘクトリットであって、La porte Industries, Ltd.から発売されているもののような無機の濃縮剤及びこれらの濃縮剤の混合物を使用することも同様に可能である。

【 0 0 5 4 】

表面活性作用のある物質またはテンシードは通常、水溶性の合成テンシードであって、これは歯（及び歯肉）の洗浄に適しており、また、歯石が付着しないように、感覚麻痺する組成成分を歯面と接触させて、露出している限り、歯の象牙質や歯髄に浸透するべく作用する。

【 0 0 5 5 】

この種の合成テンシードは貴重な発泡特性を備えており、また、活性成分が均等に分布

10

20

30

40

50

されている均質の練り歯磨を作り出すのに役立つことから、たっぴりと毛が植えられている歯ブラシに対応する練り歯磨きの量（歯ブラシいっぱいの練り歯磨き）にこの物質の有効量が含有されていることになる。無機の表面活性剤は好都合なことに陰イオン、非イオンまたは両性電解質の何れかであるが、陰イオンであるが一番好都合である。有機の表面活性剤を示す適切な例をあげると、それはカリウムラウリル硫酸塩のような高級アルキル硫酸塩、水素を添加されたココナッツ油酸により一硫酸・処理されたモノグリセリドのカリウム塩のような高級脂肪酸のモノグリセリド一硫酸塩である。カルシウムドデシルベンゾールスルホン酸塩のようなアルキルアリルスルホン酸塩、高級・脂肪スルホアセテート、1,2・ジヒドロキシプロパンスルホン酸塩の高級脂肪酸のエステル、および、脂肪酸、アルキル基またはアシル基等の中に12-16個の炭素原子を持つものと同様に、低脂肪のアミノカルボン酸化合物により基本的に飽和させられた高級脂肪族のアシルアミドである。最後に挙げたアミドの例は、N・ラウロイルサルコシンおよびN・ラウロイル-、N・ミリスチル-またはN・パルミトイルサルコシンのカリウム塩であり、これらは基本的には石鹸もしくはこれに類似の高級脂肪酸成分から遊離されている。カリウムテンシードを利用することが好都合であるのもかわらず、これらは市販されていないケースが時々ある。このような場合にはナトリウム塩を利用することができる。（また、これらが記載の練り歯磨き中では特に好都合とされているケースが時々多くみられるようである）。

【0056】

水溶性のニオ・テンシードの例を挙げると、酸化エチレンの種々の水素を含有している化合物との濃縮生成物であり、これらはこれらの化合物と反応し、また、（例えば、12-20個ほどの炭素原子の脂肪族・鎖のような）疎水性の長鎖を持っており、その際、これらの濃縮生成物（“Ethoxamere”）には、例えば、ポリ（酸化エチレン）の脂肪族酸、脂肪族アルコール、脂肪族アミドやその他の脂肪分の残り、および酸化プロピレンや酸化ポリプロピレン（例えば、Pluronic（商標登録マーク）・成分）との濃縮生成物である。上記の合成テンシード中では、高級アルコールの硫酸塩が特に好都合であり、（この種やその他の言及されている合成テンシードおよびこの明細書中では、いわゆる『高級』という言葉が使われているが、アルキル基と記載するために脂肪酸等を使用する時には、これに含有されている炭素原子の数は、12-18であるとより好都合であるが、10-20個が好都合にも線形に配置されて含有されている。）

【0057】

本発明に記載のガラスセラミック乃至ガラスセラミック粉末には上記の諸特性以外にも、練り歯磨き中の磨きをかける成分または研磨剤としての成分が機能しているが、その際、これらは歯の原料を除去することを目的にはしておらず、歯の付着物だけを歯から取り除いて、これを磨くのである。

【0058】

練り歯磨きのその他の種々の成分についても、追加の活性材料または助剤として考察することができる。このグループに含まれているのは、AHP、PPTA、PBTAやEHDPのような歯石や石の付着を阻止する化合物、塩化亜鉛、アセテート亜鉛および酸化亜鉛、Sanquinaria抽出液：トリクロサンのような抗菌物質；pH・値をコントロールする緩衝剤、：過・化合物のような漂白剤と歯を白くする物質：保護剤；カリウム（または、ナトリウム）サッカリン又はシクラメートのような人工甘味料である。アセスルファム・K、シュクロースとアスパルテム；ミント（ペパーミントやグリーンミント）のような芳香剤とメントール；クロロフィルや酸化チタンのような着色剤や色素もそれに含まれる。この種の水溶性の活性剤や本発明に係る練り歯磨きや口腔を清潔にする助剤は、これらが塩分形式を呈している場合には、カリウム塩であると好都合である、なぜならば、このような組成のカリウム陽イオンは、例えば、硝酸カリウムやクエン酸カリウムのような歯の痛みを阻止するカリウム塩により歯の神経の感覚麻痺効果を高めるからである。

【0059】

本発明に記載されている通りの口腔衛生剤が好都合なことに、歯を洗浄して歯石の形成を阻止する練り歯磨きまたは（こそげ落とすタイプの歯磨き剤を含む）ジェル状の歯磨き

10

20

30

40

50

剤であるとしても、ここに詳述されている歯石の付着を阻止する成分や感覚麻痺成分を加えることによりその他の形式の口腔衛生剤を改善することもできる。なぜならば、ブラシ等々の力学特性は刺戟する作用を持っており、また、栄養剤、氷砂糖のような刺激性の化学物質と、更にその他のデンタルケア剤に由来する刺戟的な化学物質が過敏な歯の象牙質や髄の中へ押付け可能とされるので、本発明中に記載の練り歯磨きが最も多く使われているにもかかわらず、上記の歯石除去作用および感覚麻痺作用の成分を加えることにより、歯磨き粉、ローションと液体歯磨きを同様に改善することができるからである。歯ブラシを使わない口腔衛生のその他の薬品にも、ここに記載の、歯石の付着を阻止する上に、感覚麻痺作用をする成分が含有されており、また、これらの製品に含まれているのは、マウス・ウォッシュ、殺菌液、チューインガム、ブランクの付着を阻止する液や更に、デンタルフロスやテープがある。練り歯磨きでもジェル状のデンタルケア剤でもないこれらの調剤中でガラスセラミック粉末から遊離させられるか或いはこれに類する化合物から歯石の付着を阻止するピロリン酸の割合は、歯石を形成させない量であって、また、特に、ガラスセラミック粉末から遊離されたものであると好都合な感覚麻痺作用のカリウム化合物の割合でもあるが、例えば、硝酸カリウムまたはクエン酸カリウムのような、処方箋に添加された化合物が感覚麻痺作用する量になることもある。通常口漱ぎ剤には上記の活性成分と歯磨き粉に追加して水、アルコール、グリセリンのような保湿剤、ソルビット及び・又はポリエチレングリコール、芳香剤と（砂糖ではない）甘味料が含まれており、通常研磨剤として作用するガラスセラミック粉末以外に、ゼオデント、シロイド、サントセルまたはカルシウムカルボネートのようなその他の研磨剤が含まれている。これらのローションには、カラゲナンまたは、（アルギン酸カリウムであると好都合である）アルギナートのよう

10

20

30

40

50

【 0 0 6 0 】

練り歯磨きを製造するため、特別な一方法が進められることは特に好都合である、なぜならば、所望の pH・値と粘性を持っているすばらしい練り歯磨きが提供されるからであり、また、そこでは活性成分に改善された安定性が備わっているからでもある。この方法の場合、保湿剤のグリセリングリコール成分とポリエチレングリコール成分を最初に一緒に通常のみキサー中で混合し、続いて、濃縮剤、コーポリマー、ガラスセラミック粉末並びに、必要に応じて含有されているアルカリ金属フッ化物とカリウムピロリン酸を補足して保湿剤混合物の中で混合しながら拡散させ、さらに、混合が上からの見た目でかゆ状または懸濁状態になるまでこの混合を続け、その後、すべての懸濁状態にソルビットを添加して、更に水を加えて、そのまたはそれらの感覚麻痺物質を希釈された懸濁液と混合する。これらの混合過程はすべて20 ないし30 の範囲内の室温で行われる。こうして作られたジェル・相は続いて55 乃至75 の温度範囲にある温度まで加熱され、そこにおいて混合され、更に、所定の範囲内に高められた温度に達した後も10-30分間混合を続ける。そのコーポリマーは最初酸性を呈しているが、続いて、基本的に作用するガラスセラミック粉末乃至必要に応じて、水酸化カリウムであると特に好都合とされるが、水酸化アルカリ金属を新たに添加して7 であると特に好都合であるが、6-8の範囲内の pH・値まで攪拌しながら中和され、更に、この混合を水酸化アルカリの添加後も10-30分間継続する。これらが暖められた状態の場合、こうして得られたジェル・相は続いて35-45 の範囲内の或る温度まで冷却されることから、別のガラスセラミック粉末と必要に応じて使用された珪酸を含有している研磨剤がそのジェル・相と混合され、この混合は5-50mmHgであると特に好都合であるが5-100mmHgの範囲内の真空の下で更に10-30分間続けられる。これによ

りペーストまたはジェルが形成されることになる。(着色剤、香料、甘味料またはその他の助剤は別として)この方法の最終段階は陰イオンテンシードであると好都合であるがテンシードをペーストまたはジェルと混合してから、さらに3-10分間5-50mmHgの真空の下で混合する。こうして得た製品は、安定しており、歯石の形成を阻止する、感覚麻痺作用の練り歯磨きであって、10万乃至50万センチポイズという通常の練り歯磨きに類似の粘性を備えており、例えば8のように7-10であると特に好都合であるが、7-11と言う範囲内のpH値を有しており、(特に、ミント・メントール芳香剤が入っているので)満足できる味であって、塩味も過度にきつくはない。この製造法に関する上記の詳細な説明によれば、保湿剤を混合する方法がとられ、味覚物質、甘味料と着色料の添加については記載がない。記載されている一つまたは複数の保湿剤或いは、何らかの別の最適な成分が処方の中に記載されていない場合、その中でこれらの成分が添加される上記の添加・過程を省略することができる。その上、濃縮剤、コーポリマー、弗化物とガラスセラミック粉末および、必要に応じて、使用されたポリリン酸と共に、甘味料や着色料をグリセリン・ポリエチレングリコール混合物に添加することができ、また、芳香剤はテンシードと一緒にこの方法の終わり頃に添加可能とされる。

10

【0061】

本発明に記載の練り歯磨きを上記とは異なる方法で製造することも可能であるが、ここに記載の方法によるかなり良好なものであることから、この方法が特に好都合であることが認められた。本発明のその他の形態については、基本的に、その道の専門家であれば公知の、決められた成分および量を通常の通りに調整するその同じ方法でジェル状の歯磨きを作ることができる。歯磨き粉の製造はさまざまな活性成分を混合する事柄に過ぎず、また、うがい水またはその他の液状の調剤を製造するため、適当な液状の媒質中に、一般的には水分を含む・アルコール媒質中に主な活性成分は溶けているか、拡散させられており、また、ポリマー、ゴム状且つ不溶性の材料は、たとえSAPPを用意することができるとしても通常は省略される。その他の種類の口腔衛生薬品または調剤は、通常の活性成分を適当に添加して、その製造過程中に適当な普通に使われている補足剤と助剤を添加する、然るべき公知の方法に従って製造可能である。

20

【0062】

本発明に記載のガラスセラミック粉末の特に好都合とされる使用は、口腔の無水衛生用品乃至、例えば、無水のクリーム歯磨きのようなデンタルケア用品において使用する場合である。

30

【0063】

下記の諸例および図面は本発明を説明しており、また、その保護範囲を制限するものではない。別の表示が成されていない限り、パーツおよびパーセンテージはいずれも重量を単位としており、温度は℃を単位として表示されている。

【実施例】

【0064】

最初に、出発ガラスから出発したガラスセラミック乃至ガラスセラミック粉末の製造について詳述することにする。

【0065】

原料に基づきガラスを溶解する。1550℃の白金製のるつぼ中で溶解する。この溶解物は引き続いて成形されてリボンになる。これらのリボンは続いて乾式粉碎法によって $d_{50}=4\mu\text{m}$ という粒子サイズの粉末に処理される。

40

【0066】

表1中には重量・%を単位とする出発ガラスの組成が表示されている。

【表 1】

組成(合成値)[単位:重量・%]

例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO ₂	46,0	35	46	50	40	59	45	44,9	35	45	65
Al ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
CaO	25,0	29	20	10	25	20	25	24,5	29,0	23,5	10,0
MgO	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0
Na ₂ O	25,0	30	20	25	25	20	24	24,5	29,5	24,5	20,0
K ₂ O	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0
P ₂ O ₅	4,0	6	0	15	0	1	7	0	0	0	5,0
Ag ₂ O	0	0	0	0	0	0	0	0,1	0,1	0	0
ZnO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1,0	0

【0067】

実施例 2 と実施例 9 ではガラスを溶解する際に激しく結晶化する傾向が確かにある。従って、これらの出発ガラスを特別迅速に冷却しなければならない。ガラスを溶かす際に完璧なセラミック化が現れる場合、ここに記載の結晶・相を得るためにこのガラスセラミックは表示温度において改めて温度調整されなければならない。

【0068】

図 1 乃至図 3 は 650 (図 1)、590 (図 2) および 560 (図 3) に温度調整され、粉末状に結晶化された表 1 の実施例 1 に記載された出発ガラスの X 線回折ダイヤグラムを示す図である。結晶・相に遡る回折オーダー 1 をはっきり確認することができ、これはガラスセラミック中での結晶の割合が低下するにもかかわらず一定であることを意味している。強度のピーク 1 は例えば、Na₂SiO₄/Na₂OCaOSiO₂ および Na₂CaSi₃O₈・結晶相に割り当てることができる。

【0069】

温度が高めの場合には、図 6 中と同様に結晶化に変化が認められる。900 以上の温度では Ca・珪酸塩も同様に形成することができる。

【0070】

図 4 と図 5 は表 1 中のリボンとしてセラミック化された実施例 1 の出発ガラス (図 4) 及び、毎分 10K の加熱スピードにより粉末状にセラミック化された出発ガラス (図 5) の DTA・サーモ分析を示している。粉末状にセラミック化された出発ガラスに合わせてかなり低めの温度に引き下げられている結晶相に合わせて結晶化のピーク 3 をはっきりと確認できる。

【0071】

図 5 中には、結晶化に表れた変化の発熱反応についてわざわざ確認することができる。

【0072】

図 7 中には、実施例 7 中に記載されている通りの出発ガラスに基づき温度と関連付けて得られたガラスセラミック粉末に関する高温 X 線回折ダイヤグラムが図示されている。加熱中に X 線測定が行われる。900 以上という高めの温度の場合、結晶化に変化が生じる。

このような温度の場合、Ca・珪酸塩も同様に形成することができる。図7中では、2000.1と2000.2をJCPDS・データバンクにより割当て可能な Na_2SiO_4 ・相が表示されており、2002.1と2002.2はJCPDS・データバンクにより割当て可能な $\text{Na}_2\text{CaSi}_3\text{O}_8$ ・相と同定される。図7から読取り可能とされるように、約900を超えた温度において初めて $\text{Na}_2\text{CaSi}_3\text{O}_8$ ・相は形成される。

【0073】

表1中の例1に記載されている通りの出発ガラスからスタートしてさまざまな方法で製造されるガラスセラミックの特性を表2中表示してある。

【表2】

実施例1中に記載されている通りのガラスセラミックの諸特性

	温度調節時間	晶子サイズ	結晶の主要・相	JCPDS・データバンク
粉末 580°C	5h	< 0,5	$\text{Na}_2\text{CaSi}_3\text{O}_8$ / $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$ $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{SiO}_3)_3$	12-0671 /24-10696
粉末 650°C	5h	< 1	$\text{Na}_2\text{CaSi}_3\text{O}_8$ / $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$ $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{SiO}_3)_3$	12-0671 /24- 10696
粉末 700°C	5 h	< 1	$\text{Na}_2\text{CaSi}_3\text{O}_8$ / $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$ $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{SiO}_3)_3$	12-0671 / 24-10696
リボン 700°C	5 h	> 100 μm	$\text{Na}_2\text{CaSi}_3\text{O}_8$ / $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$ $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{SiO}_3)_3$	12-0671 / 24-10696
リボン 600°C	2 h	> 20 μm 容積	$\text{Na}_2\text{CaSi}_3\text{O}_8$ / $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$ $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{SiO}_3)_3$	12-0671 / 24-10696

【0074】

表3は、580において5時間温度調節された4 μm の粒子サイズであるガラスセラミック粉末の抗菌作用を示している。

【表 3】

欧州薬局方(第三版)による粉末の抗菌作用:実施例1(粒子サイズ $4\mu\text{m}$)

	大腸菌	緑膿菌	黄色ブドウ球菌	カンジダ アルビカンス	黒色アスペル ギルス
スタート	290000	270000	250000	300000	250000
2 日間	900	1800	800	<100	2000
7 日間	<100	200	<100	0	2000
14 日間	0	0	0	0	0
21 日間	0	0	0	0	0
28 日間	0	0	0	0	0

10

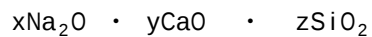
20

【0075】

主要な体への優しさを調べるテスト、即ち、24時間にわたる閉塞テストでは、刺戟は全く認められなかった。

【0076】

表4中にはNa-Ca-珪酸塩系の結晶性の主要・相の形の例を表形式に詳細に表示しており、そこにおいて、一般式は



に基づいており、また、 x 、 y と z の数値が表示されている。

【表 4】

Na・Ca・珪酸塩システムの結晶性の主要・相

Na ₂ O (x)	CaO (y)	SiO ₂ (z)
1	3	6
1	1	5
1	2	3
1	-	2
3	-	8
2	3	6
2	-	2
0	1	1
1	0	1

【 0 0 7 7 】

下記には、実施例 8 と 9 に記載の出発ガラスから得られたガラスセラミックの結果を表示することにする。

【 0 0 7 8 】

図 8 - 10 は、表 1 中の実施例 8 による出発ガラスを 560 (図 8)、700 (図 9) と 900 (図 10) において 4 時間温度調節して、粉末状に結晶化されたものの X 線回析ダイアグラムを示している。強度のピークに基づいて突止め可能な相は、Na-Ca-珪酸塩、即ち、結晶の相として Na₆Ca₃Si₆O₁₈ (JCPDS77-2189) である。温度が高まるのに連れて Na-Ca-比の変化することがはっきり確認できる。

【 0 0 7 9 】

図 11-13 は、表 1 中の実施例 9 に記載の出発ガラスを 560 (図 11)、700 (図 12) と 900 (図 13) において 4 時間温度調節して、粉末状に結晶化されたものの X 線回析ダイアグラムである。

【 0 0 8 0 】

図 11-13 中では結晶性の主要・相として Na₂CaSiO₄ (JCPDS73-1726) と Na₂Ca₂SiO₇ (JCPDS10-0016) 並びにリン酸ケイ素 SiP₂O₇ (JCPDS39-0189) とクリストバライト石 SiO₂ (JCPDS82-0512) を同定することができる。図 12 と図 13 中に図示されている 700 および 900 時に製造されたサンプル中には別の結晶性の相、即ち、リン酸銀 AgPO₃ (JCPDS11-0641) が一枚含まれている。900 の時に製造されたサンプルにおけるこの相の割合は、700 時に作られたサンプルの場合より大きい。

【 0 0 8 1 】

図 14 は毎分 10K という加熱率によってリボンとしてセラミック化された、表 1 中の実施例 8 と 9 による出発ガラスの DTA・サーモ分析を示している。実施例 8 については、結晶・相に合わせた結晶化ピーク 3 をはっきり確認することができる。実施例 9 に記載の出発ガラスを出発点とするガラスセラミックは、融解物から結晶化するガラスセラミックであることは確かである。ここにおいて DTA 中には激しい発熱性のシグナルは全く観察できない、なぜならば、引き続いて行う結晶化ないし結晶化に見られる変化から遊離される熱は

ほんのわずかでしかないからである。その理由として考えられるのは、この実施例中の出発ガラスが溶融の際に既に自発的に結晶化傾向を示すからである。

【 0 0 8 2 】

表 5 は実施例 8 に記載の出発ガラスを出発点とし、粒子サイズを $4\mu\text{m}$ とし、560 において温度調節されたガラスセラミック粉末の抗菌作用を示す図である。

【表 5】

欧州薬局方(第三版)による粉末の抗菌作用:実施例8(粒子サイズ $4\mu\text{m}$)

	大腸菌	緑膿菌	黄色ブドウ球菌	カンジダ アルビカンス	黒色アスペル ギルス
スタート	290000	270000	250000	300000	250000
2 日間	700	2000	500	<100	2000
7 日間	0	0	0	0	0
14 日間	0	0	0	0	0
21 日間	0	0	0	0	0
28 日間	0	0	0	0	0

【 0 0 8 3 】

表 6 は実施例 9 に記載の出発ガラスから始まるガラスセラミック粉末であって、 $4\mu\text{m}$ という粒子サイズを持っており、900 において温度調節された際の抗菌作用を示す図である。

【表 6】

欧州薬局方(第三版)による粉末の抗菌作用:実施例9(粒子サイズ $4\mu\text{m}$)

	大腸菌	緑膿菌	黄色ブドウ球菌	カンジダ アルビカンス	黒色アスペル ギルス
スタート	290000	270000	250000	300000	250000
2 日間	0	0	0	0	0
7 日間	0	0	0	0	0
14 日間	0	0	0	0	0
21 日間	0	0	0	0	0
28 日間	0	0	0	0	0

【 0 0 8 4 】

表 7 中には、それらの製造されたサンプルにおいて発見された結晶性の主要・相を表形式に詳しく表示されており、そこにおいて、一般式は



に基づいており、また、 x 、 y と z の数値が表示されている。

【 0 0 8 5 】

Na・Ca・相以外にリン酸珪素・相も発見された。その上、700℃以上の高温の際にはリン酸銀・相も発見された。

【表 7】

ガラスセラミックの結晶性の主要・相 実施例8と9

Na ₂ O (x)	CaO (y)	SiO ₂ (z)	Ag ₂ O	P ₂ O ₅	注釈
			1	1	700℃から
3	3	6			
1	1	1			
1	2	1			
		1		1	
2	1	3			

10

【 0 0 8 6 】

表 8 中には表1中の実施例 7 に記載の出発ガラスに含まれているガラスセラミック粉末の 1 % 懸濁液の pH・値と伝導率を、ガラスセラミックを作るための種々の温度条件に合わせて表示してある。この温度調節条件には温度調節時間と温度調節温度を表示してある。温度調節時間と温度調節温度の違いに応じてガラスセラミック中の主要な結晶・相はさまざまに調節される。

20

【表 8】

ガラスセラミック粉末の pH・値及び伝導率

温度調節条件	15分後		1時間後		24時間後	
	pH・値	伝導率 (μ S/cm)	pH・値	伝導率 (μ S/cm)	pH・値	伝導率 (μ S/cm)
未処理	11,3	695	11,3	900	11,7	1672
500℃-2h	11,1	526	11,2	623	11,4	1054
600℃-2h	11,2	571	11,2	686	11,5	1130
700℃-2h	11,2	576	11,2	679	11,5	1007
800℃-2h	11,2	619	11,3	746	11,5	1138
900℃-2h	11,3	859	11,4	949	11,5	1288

30

40

【 0 0 8 7 】

図 1 5 と図 1 6 中には、表 1 中の実施例 1 中に記載の出発ガラスを含有しているガラスセラミック粉末の 1 % 懸濁液の pH・値、即ち、塩基強度と伝導率がガラスセラミックを製造するさまざまな温度調節条件に合わせて表示されている。セラミック化の諸条件はガラス粉末毎にひとまとめに表示されている。これらのパラメータの時間的な推移を表示してある。粒子の固有表面 ($m^2 \cdot g$) に基づいて標準化されている。温度調節条件の下に温度調節時間と温度調節温度が表示されている。温度調節時間と温度調節温度によっては、ガラスセラミック中に主要結晶・相をさまざまに調整してある。

50

【 0 0 8 8 】

図 1 5 中には表 1 中の実施例 1 に記載の基本ガラスを含有しているガラスセラミック粉末に合わせて標準化された伝導率の時間的な推移を図示してある。ここにおいてカーブ 1000 はセラミック化されていない出発ガラスの伝導率、1002 は 600 時に 2 時間温度調節された出発ガラスの伝導率、1004 は 700 時に 2 時間温度調節された出発ガラスの伝導率、1006 は 800 時に 2 時間温度調節された出発ガラスの伝導率、1008 は 900 時に温度調節された出発ガラスの伝導率である。

【 0 0 8 9 】

伝導率、即ち、溶液中で移動するイオンの割合がセラミックを経て抜き出したものに調整可能であることが、図 1 5 から明らかである。

10

【 0 0 9 0 】

図 1 6 中には、表 1 中の実施例 1 に記載の基本ガラスを含有しているガラスセラミック粉末に合わせて標準化された塩基強度の時間的な推移が図示されている。ここにおいて、1010 のカーブはセラミック化されていない出発ガラスの塩基強度、1012 は 600 時に 2 時間温度調節された出発ガラスの塩基強度、1014 は 700 時に 2 時間温度調節された出発ガラスの塩基強度、1016 は 800 時に 2 時間温度調節された出発ガラスの塩基強度、1018 は 900 時に温度調節された出発ガラスの塩基強度を詳述している。

【 0 0 9 1 】

図 1 6 を見ると、塩基度、即ち、交換自在とされるすべてのイオン量の調節がセラミック化を経て抜き出したものに調節自在であることが分かる。固有の表面に基づいて標準化された pH・値がここでは交換される総イオンの基準となる。

20

【 0 0 9 2 】

図 1 6 から明らかになる通り、例えば 900 で 2 時間セラミック化されたガラスセラミックの場合、セラミック化されていないガラスと比べると著しく高めの反応性を達成可能であることが分かる。

【 0 0 9 3 】

図 1 5 と図 1 6、即ち、標準の pH 値と同じく標準の伝導率を考察する場合、参照番号が 1008 のガラスセラミックでは、標準化された 1018 の塩基度（900・2 時間）はセラミック化されていないガラスとの比較において、例えば、ヒドロキシアパタイト等のようなミネラルの形成が顕著に高められることが確認できる。標準の伝導率、即ち、溶液中の可動なイオンも最初の近似において等しいが、交換されたイオン数はガラスセラミックの場合には何倍も高い。ここでは y・軸の対数表を参照するように指摘しておく。交換されたイオンは溶液中ではもはや可動ではないので、従ってもはや伝導率に貢献することができないので、これらは溶液から消失する。

30

【 0 0 9 4 】

溶液から消失した結晶の分析法による定量化は、部分的に形成されたナノ結晶に基づいて行うことは可能であるが、非常に難しい。

【 0 0 9 5 】

表 9 中には、出発ガラスとして表 1 中の実施例 7 中に記載の 1 %・懸濁液中のセラミック化されていない粉末及びガラスセラミック粉末のイオン浸透率が図示されている。このガラスセラミック粉末は 650 で 4 時間温度調節して製造されたものである。

40

【表 9】

イオン浸透率(1%の懸濁液、単位: mg/リットル)

	非セラミック化	650℃で4時間 セラミック化された粉末	900℃で4時間 セラミック化された粉末
Na	96,7 mg/Liter	63,2 mg/Liter	90,7 mg/Liter
Ca	29,9 mg/Liter	21,5 mg/Liter	26,8 mg/Liter
Si	63,5 mg/Liter	40,3 mg/Liter	59,2 mg/Liter
P	0,22 mg/Liter	0,67 mg/Liter	0,19 mg/Liter

10

【0096】

図17乃至図20中には、1本の乳歯のSEM・撮影が示されており、詳述すると、図17は37%のリン酸により溶解された未処理の歯を示している。溶かされた歯は図18中に図示されている。図19と図20はTris・緩衝液中のガラスセラミック粉末の10重量%・懸濁液によって処理された後の歯を示している。このガラスセラミック粉末は実施例1中に記載の出発ガラスを出発点にしている。この出発ガラスは900℃で2時間温度調節されたものである。粒子サイズは $d_{50}=4\mu\text{m}$ に相当する。使用したTris・緩衝液は、Tris・ヒドロキシル・メチル・アミノ・メタンである。図20中と同様に、図19中にもミネラル皮膜の構造が確認できる。この種のミネラル皮膜の例を挙げると、ヒドロキシル・アパタイト皮膜である。図21中に図示されている図21中の位置Dにおいて撮影されたEDX・スペクトルから明らかになる通り、この場所にCa・Si・P・層、即ち、ヒドロキシアパタイト・皮膜が形成される。ミネラル皮膜の構造は歯に対して再石化作用を持っている。

20

【0097】

図22ないし24中には成人の歯のSEM・撮影が図示されており、詳述すると、図22は60%のリン酸によって溶解された未処置の歯のSEM・撮影である。60秒間溶かされた歯は図23に図示されている。図24はガラスセラミック粉末の5重量%懸濁液によって処理された後のその歯を図示している。ガラスセラミック粉末は実施例1に記載の出発ガラスを出発点とするものである。この出発ガラスは900℃において2時間温度調節されたものである。その粒子サイズは $d_{50}=4\mu\text{m}$ である。図24中にはミネラル皮膜の構造並びに、ナノ粒子の固着する沈積を確認することができる。この種のミネラル皮膜は、例えば、ヒドロキシアパタイト・相である。ミネラル皮膜・構造は歯のための再石化作用が備わっており、また、図24中に図示されている通り、亀裂部分に形成される。

30

【0098】

下記には実施例1中に記載の出発ガラスを結晶化して得られたガラスセラミックの走査電子顕微鏡撮影(SEM・撮影)を図示することにする。

40

【0099】

図25は、実施例1に記載の通りの出発ガラスを $T=660^\circ\text{C}$ において結晶化して、4時間の温度調節を行って入手したガラスセラミックの表面のSEM・撮影を図示してある。リボンの表面結晶をはっきり確認することができる。この表面結晶は部分的に水溶性となり得ることから、水を用いて処理する際、これが溶け出して、蜂の巣上の組織が残ることになる。更にこの結晶質の表面から所定の相がナノ粒子として溶け出すことも可能であり、これらは特にその他の口腔のケアに使われて役立つことになる、即ち、本発明に記載のガラスセラミックのデンタルケアおよび口腔の衛生部門における使用は重要である。更にこの図25中に示されている結晶質の表面には、特定の適用に活用できる光を拡散する特性も備

50

わっている。

【0100】

図25中にはガラスセラミックの表面構造を示しているのに引き換え、図26中にはガラスブロックの内部にある結晶、即ち、大きな固まりの結晶のSEM・撮影が図示されている。図25は図26の詳細図である。この詳細図は図26中に3000と銘打たれている。図25と図26中に図示されているガラスセラミックはT=660 において4時間温度調節することにより得られたものである。図26中には形成された結晶が丸い点として認められる。大きな固まり中に形成された結晶には光を拡散する特性が備わっており、これを特定の適用に合わせて活用させることができる。図25と図26で結晶化はガラスブロック(リボン)内でおこった。図25中にも図26と同様にそのブロック乃至リボンの表面を切断した横断面図が示されている。図25は図26の部分図であって、表面を詳細に示してある。

10

【0101】

図27中にはガラスセラミックリボンの表面が図示されており、これは実施例1に記載の出発ガラスをセラミック化して、700 において4時間の温度調整後に得られたものである。引き続いてこのガラスセラミックはH₂Oにより15分間処理された。基本的にはNa・Ca珪酸塩である簡単に溶ける結晶・相が溶け出してくる。図27に見られるようにいわゆる「蜂の巣状の」組織がそのまま残っている。

【0102】

図28AとB中には、実施例1に記載の出発ガラスを、700 において4時間セラミック化して粉末として入手したガラスセラミック粉末の表面が図示されている。この図示されている表面は水を使ってこのガラスセラミック粉末を24時間処理することにより得られたものである。

20

更に、図28Aと図28B中には表面のざらざらしている状態を確認することができる。これらの図面から明らかなように、その表面は比較的均質であり、また、ナノ粒子の形成はほとんど見られない。

【0103】

図29Aと図29B中には実施例1に記載の出発ガラスを、900 において4時間セラミック化して粉末として得られたガラスセラミック粉末の表面が図示されている。図28Aと図28B中に図示されている通り比較的低い温度で得られた滑らかな表面とは異なり、図29Aと図29中では、溶け出したナノ結晶並びに表面の多孔性の組織を確認することができる。

30

【0104】

結晶質のナノ粒子は水に溶けにくい特性を持っている。これらのナノ粒子は温度調整過程中に形成されて、表面から溶け出してきたものである。

【0105】

溶け出したナノ粒子は特に口腔のケア用として重要である、なぜならば、これらには歯神経に対して感覚麻痺の効果を有しているからである。ナノ粒子がチュービュリン・チャネルを閉じることができることにより、感覚麻痺作用が達成される。

【0106】

40

表10中には、実施例1に記載の出発ガラスから始まるガラスセラミックの粒子サイズがさまざまに温度調節された温度に合わせて表示されている。これらの晶子サイズは、例えば、図1乃至図3中に図示されているX線回析ダイヤグラムの強度・ピーク1のX線反射の半値・幅に基づいて求められた、晶子サイズ・分布の平均の晶子サイズである。

【表 1 0】

2時間という温度調節時間におけるいろいろな温度調節温度に合わせて、
1の実施例に記載の通りの出発ガラスに関して、シェーレル方程式に従って
求められたガラスセラミックの半値・幅

温度調節温度	600°C	700°C	900°C
晶子サイズ	43 nm	64 nm	101 nm

【 0 1 0 7】

10

下記には、46.0重量・%の SiO_2 、25.0重量・%の CaO 、25.0重量%の Na_2O と4重量%の P_2O_5 と共に、表1中に記載されている実施例1の、本発明に係るガラスセラミック粉末を31.06重量・%有しているクリーム状の歯磨の処方を表示することにする。

【表 1 1】

本発明に記載の通りのガラスセラミック粉末を含有するクリーム状の歯磨の組成

成分	Gew.-%
グリセリン(99.3%純粋)	10,00
ポリエチレングリコール 600	3,00
カラゲーニン(90%活性)	0,85
ナトリウムサッカリン	0,40
フッ化ナトリウム	0,24
二酸化チタン、F.D.&D.クオリティー	0,5
SAPP** (ヴィニルメチルエーテルとのマレイン酸無水物のコーポリマー、 平均 MG 蒸気圧・浸透圧計に従って約 70000)	11,5
水 ***	17,8
ソルビトール溶液(70%の水溶液)	22,5
ナトリウム硫酸ラウリル	1,2
ペパーミント芳香物質 ****	0,95
図表 1 中の 1 の実施例中に記載の基本的な組成の 出発ガラスを含有するガラスセラミック粉末、 580℃において 4 時間セラミック化されたもの、 粒子サイズは $d_{50}=4\mu\text{m}$	31,06

*) FMC コーポレーションのマリーン コロイド ディビジョン
(Marine Colloids Division) 製造の Viskarin TP・206

**) CAF コーポレーション製造の Gantrez S・97、液状

***) ミネラル分を取り除かれて、放射済み(UV・光線による処理)

****) メントールを含有

【産業上の利用可能性】

【0108】

特に本発明に係るガラスセラミック粉末は、例えば無水のクリーム状歯磨等のように、水分を含んでいない処方に使用するのにも適している。

【0109】

本発明により提供されるのは、先ず、デンタルケアおよび口腔の衛生部門において上首尾に使用可能とされるガラスセラミック粉末とガラスセラミックである。本発明に係るガラスセラミック乃至同じく本発明に係るガラスセラミック粉末は、例えば、クリーム状の

歯磨のように口腔の衛生ないしデンタルケアのための処方への添加剤として適している。例えば、歯科衛生の処方としてガラス粉末の代わりにガラスセラミック粉末を添加することにより、それらの力学特性は著しく改善される。粉碎することにより摩擦による活性化が進み、従って、粉末の反応性をかなり高いものにすることになる。歯のことに使用するのには、 $5\mu\text{m}$ 以下であると都合がよく、 $2\mu\text{m}$ 以下であるとより好都合であって、一番好都合とされるのは $1\mu\text{m}$ 以下であるが、 $10\mu\text{m}$ 以下の粒子サイズのガラスセラミック粉末を使用し、これらはデンタルケアの処方として、先ずイオン交換を仲立ちにしてのみイオンを放出し、ガラスセラミック粉末の結晶質の相は水溶性のシステム中で一部溶解させられる。これに加えて、副次的なナノ粒子を生み出して、その反応性はガラス粉末に比べると著しく高められている。

10

【図面の簡単な説明】

【0110】

【図1】650 において5時間温度調節された実施例1中に記載の通りの組成を持つ粉末状に結晶化された出発ガラスのX線回折ダイヤグラムである。

【図2】590 において5時間温度調節の粉末状に結晶化された出発ガラスのX線回折ダイヤグラムである。

【図3】560 において5時間温度調整の粉末状に結晶化された出発ガラスのX線回折ダイヤグラムである。

【図4】ガラスブロックとしてセラミック化された出発ガラスの実施例1中に記載の通りのDTA・分析である。

20

【図5】粉末状にセラミック化された出発ガラスの実施例1中に記載の通りのDTA・分析である。

【図6】異なる温度においてセラミック化されたりボンのX線回折ダイヤグラムである。

【図7】実施例7に記載の出発ガラスを含有しているガラスセラミックの温度と依存関係にある $4\mu\text{m}$ という粒子サイズのガラス粉末に関する高温X線ダイヤグラムである。

【図8】560 において4時間温度調節された、実施例8中に記載の通りの組成を持つ結晶化された出発ガラスのX線回折ダイヤグラムである。

【図9】700 において4時間温度調節された、実施例8中に記載の通りの組成を持つ結晶化された出発ガラスのX線回折ダイヤグラムである。

【図10】900 において4時間温度調節された、実施例8中に記載の通りの組成を持つ結晶化された出発ガラスのX線回折ダイヤグラムである。

30

【図11】560 において4時間温度調節された、実施例9中に記載の通りの組成を持つ結晶化された出発ガラスのX線回折ダイヤグラムである。

【図12】700 において4時間温度調節された、実施例9中に記載の通りの組成を持つ結晶化された出発ガラスのX線回折ダイヤグラムである。

【図13】900 において4時間温度調節された、実施例9中に記載の通りの組成を持つ結晶化された出発ガラスのX線回折ダイヤグラムである。

【図14】実施例8と9中に記載の通りのガラスブロックとしてセラミック化された出発ガラスのDTA・分析である。

【図15】実施例1中に記載の通りの組成を持つ出発ガラスから始まる、さまざまな温度においてセラミック化されたガラスセラミックに適合する指定された塩基の強度を示している。

40

【図16】実施例1中に記載の通りの組成を持つ出発ガラスから始まる、さまざまな温度においてセラミック化されたガラスセラミックに適合する指定された伝導率を示している。

【図17】未処理の歯のSEM・撮影である。

【図18】37%のリン酸 H_3PO_4 で60秒間溶かした歯のSEM・撮影である。

【図19】実施例1中に記載の出発ガラスを含有しているガラスセラミック粉末を10重量・%の懸濁液により24時間処理した後の歯のSEM・撮影、その際、粉末は900 において2時間セラミック化された。粒子サイズは $d_{50}=4\mu\text{m}$ である。撮影の縮尺は $200\mu\text{m}$ に相当す

50

る。

【図 2 0】37重量・%の H_3PO_4 で60秒間腐食させ、これに続いて、実施例 1 の中に記載の通り、900 においてセラミック化され、さらに2時間温度調節されて得られた出発ガラスからスタートするガラスセラミック粉末を24時間10重量・%の懸濁液で処理した歯のSEM・撮影。粒子サイズは $d_{50}=4\mu\text{m}$ である。

【図 2 1】図 2 0 中のDの個所についてのEDX・スペクトルである。

【図 2 2】成人の未処理の歯を示している。

【図 2 3】60%の H_3PO_4 で（60秒間）腐食させた歯を示している。

【図 2 4】60%の H_3PO_4 で（60秒間）腐食させてから、実施例 1 の中に記載されている通り24時間5%の懸濁液によって処理された歯を示している。

10

【図 2 5】実施例 1 中に記載の出発ガラスを660 において4時間温度調節することにより得られたガラスセラミックの表面に付着する表面・結晶のSEM・撮影である。

【図 2 6】660 において4時間温度調節することによって得られた大きな固まり・結晶を結晶化することによって得られたガラスセラミックのSEM・撮影である。

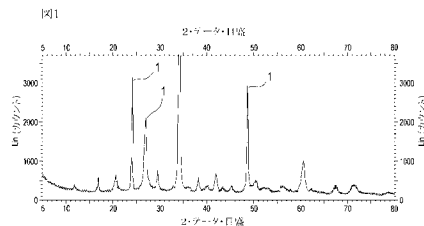
【図 2 7】700 でセラミック化され、引き続き15分間水で処理されたガラスセラミックリボンの表面を示している。

【図 2 8 A - B】700 でセラミック化され、引き続き24時間水で処理されたガラスセラミック粉末の表面を示している。

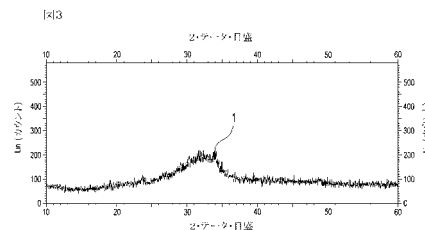
【図 2 9 A - B】900 でセラミック化され、引き続き24時間水で処理されたガラスセラミック粉末の表面を示している。

20

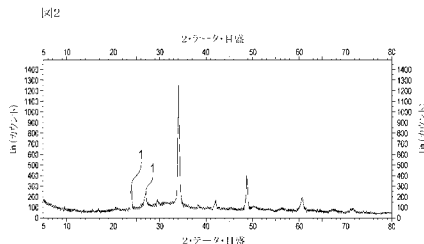
【図 1】



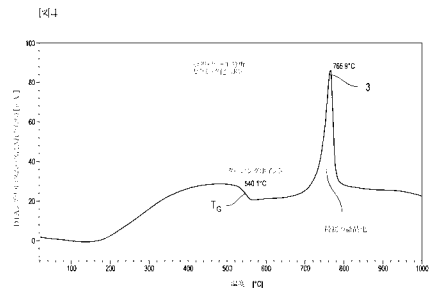
【図 3】



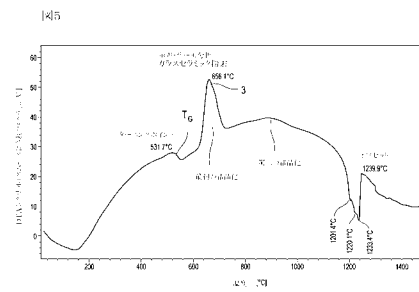
【図 2】



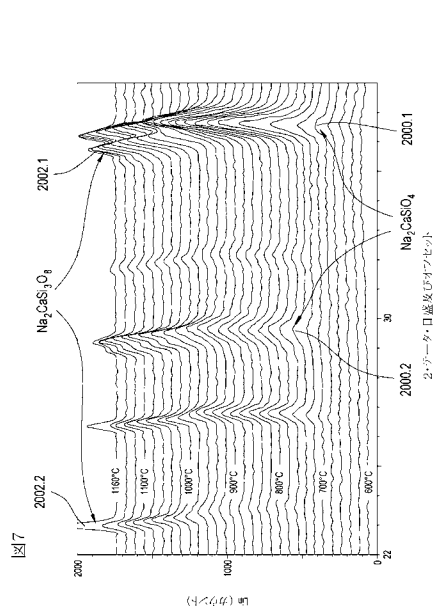
【図4】



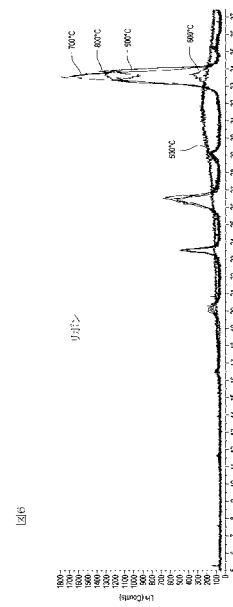
【図5】



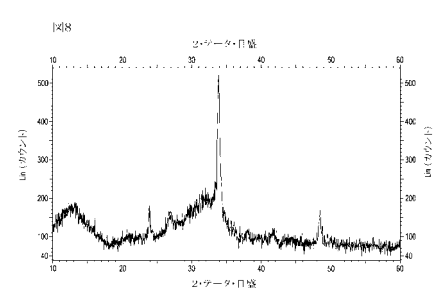
【図7】



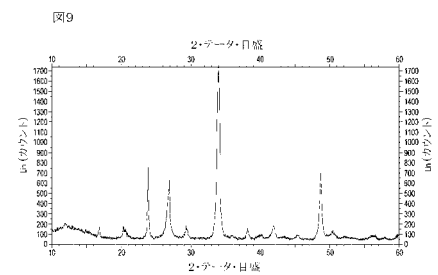
【図6】



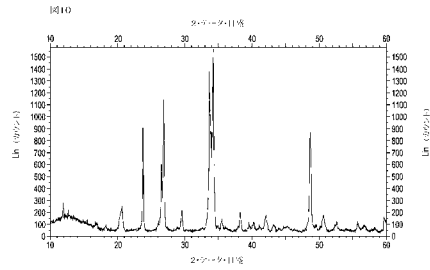
【図8】



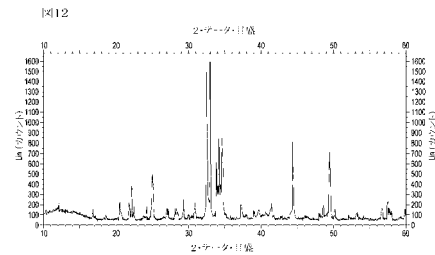
【図9】



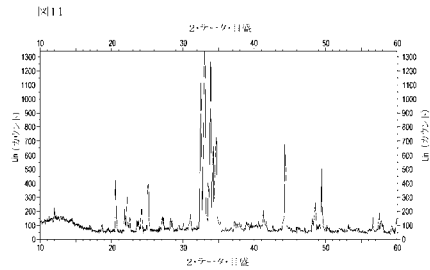
【図 10】



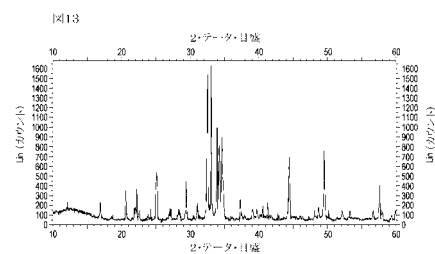
【図 12】



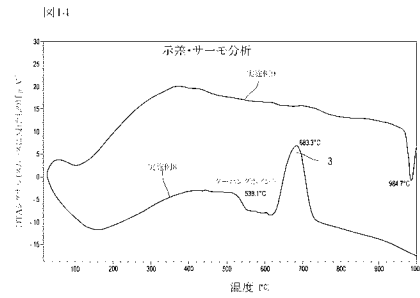
【図 11】



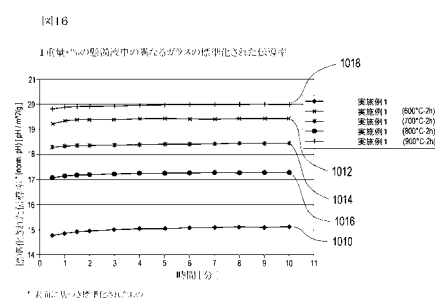
【図 13】



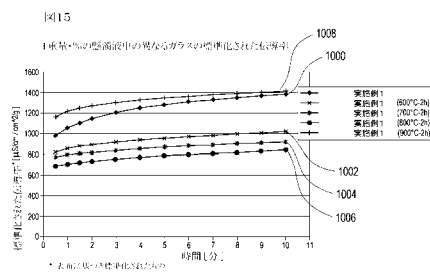
【図 14】



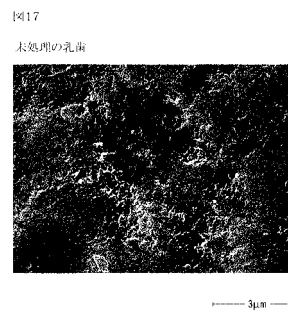
【図 16】



【図 15】

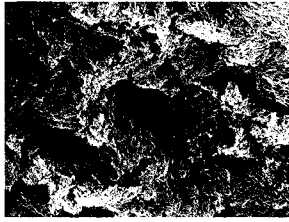


【図 17】



【図 18】

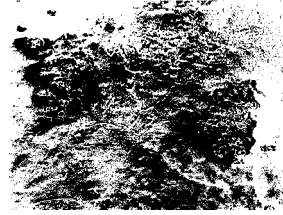
図18

37%のH₃PO₄で60秒間浸食された乳歯

3 μm

【図 20】

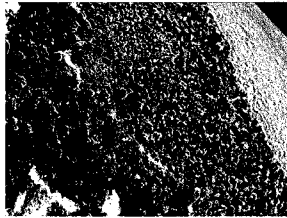
図20

37%のH₃PO₄で60秒間浸食された乳歯
続いて実験例1に示される歯を37%のポリセセリック粉末(9000℃)において24時間
セリミック化された粉末(10重量%)の懸濁液を用いて24時間処理する

300 μm

【図 19】

図 19

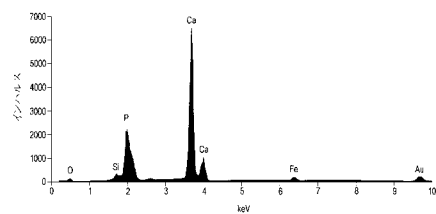
37%のH₃PO₄で60秒間浸食された乳歯
続いて実験例1に示される歯を37%のポリセセリック粉末(9000℃)において24時間
セリミック化された粉末(10重量%)の懸濁液を用いて24時間処理する

200 μm

【図 21】

図20中のDの箇所におけるEDX・スペクトル

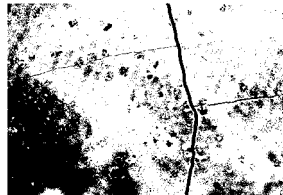
修正時間:85秒 実時間:102.15秒



【図 22】

図22

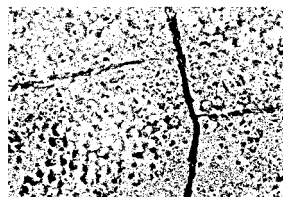
成人の本処置の歯



10 μm

【図 23】

図23

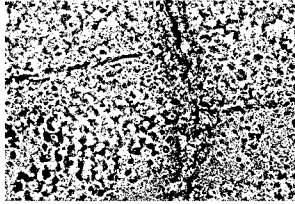
60%のH₃PO₄で浸食された歯

10 μm

【図 24】

図24

60%のH₂O₂で60秒間浸漬された後、引き継ぎ装置1120の電極部分に、120分間処理を行い、その後、1120の電極部分に、電極部分に、電極部分を露出することができる。

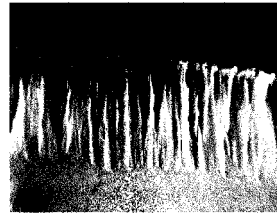


10 μm

【図 25】

図25

リボンに付着の表面結晶 T=660℃ 4時間

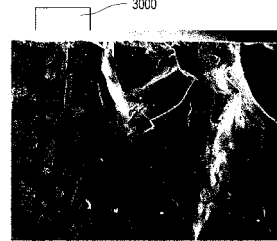


10 μm

【図 26】

図26

リボンに付着の大きな円まりの結晶化 T=660℃ 4時間

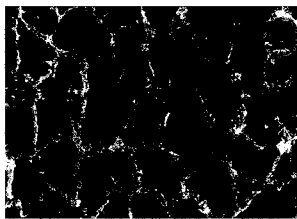


400 μm

【図 27】

図27

700℃でセラミックス化して、引き継ぎ1120により15分間処理された、糸の束状の組織

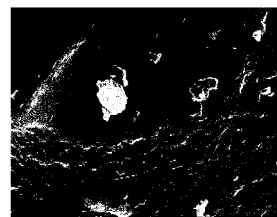


6 μm

【図 28 A - B】

図28AとB

700℃でセラミックス化して、24時間水中で処理済



5 μm

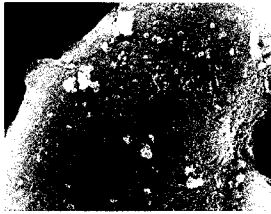


800 nm

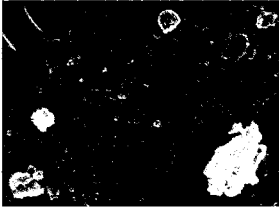
【図 29 A - B】

図29AとB

900℃でセラミック化して、24時間水の中で処理済



5 μm



800 nm

フロントページの続き

(72)発明者 フェヒナー, イェルク ヒンリヒ
ドイツ連邦共和国, デイ - 5 5 1 1 8, マイנטツ, ヒンデンプルグシュトラーセ 4 3

審査官 末松 佳記

(56)参考文献 米国特許第 0 5 3 3 8 7 7 1 (U S , A)
特開昭 5 7 - 0 0 3 7 3 9 (J P , A)
特開昭 6 1 - 0 0 0 5 9 0 (J P , A)
特開平 0 1 - 0 9 3 4 3 9 (J P , A)
特開昭 6 3 - 1 7 6 3 3 5 (J P , A)
米国特許第 0 4 3 8 6 1 6 2 (U S , A)
特開昭 5 8 - 0 9 1 0 4 3 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

C03C 1/00-14/00

A61K 6/00-6/10

A61K 33/00-33/44

A61P 1/00-1/18