

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 1 月 6 日 (06.01.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/000260 A1

- (51) 国際特許分類: A61K 7/16
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/009377
- (22) 国際出願日: 2004 年 6 月 25 日 (25.06.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-184251 2003 年 6 月 27 日 (27.06.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ライオン株式会社 (LION CORPORATION) [JP/JP]; 〒1308644 東京都墨田区本所一丁目 3 番 7 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 菅原 浩市 (SUGAWARA, Kouichi) [JP/JP]; 〒1308644 東京都墨田区本所一丁目 3 番 7 号 ライオン株式会社内 Tokyo (JP). 清水 裕之 (SHIMIZU, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒1308644 東京都墨田区本所一丁目 3 番 7 号 ライオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 小島 隆司 (KOJIMA, Takashi); 〒1040061 東京都中央区銀座二丁目 1 6 番 1 2 号 銀座大塚ビル 2 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: DENTIFRICE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 歯磨組成物

(57) Abstract: A dentifrice composition, characterized in that it comprises a zeolite, aluminum oxide and silicic acid anhydride, in the form of granules having an average particle diameter of 150 to 800 μ m and an average decay strength of 15 to 100 g/piece.

(57) 要約: ゼオライトと酸化アルミニウムと無水ケイ酸を含有し、平均粒径が 150 ~ 800 μ m、平均崩壊強度が 15 ~ 100 g/個である顆粒を配合してなることを特徴とする歯磨組成物。



WO 2005/000260 A1

明 細 書

歯磨組成物

技術分野

- 5 本発明は、歯を傷めない適度な研磨性を有し、かつ、歯石形成阻止効果に優れたゼオライト含有の歯磨組成物に関する。

背景技術

- 従来、ゼオライトは歯石形成や口臭の予防効果があることが知られており、これ
10 れを配合した口腔用組成物が提案されている（特開平1-38017号公報、特開昭63-146809号公報参照）。また、ゼオライトの性質から、粒径のより小さい方が歯石や口臭の原因を良く吸着し、効果の高いことが知られている。

- しかし、ゼオライトは、その粉体物性から粒径が小さいほど歯牙に対する研磨
性が高くなり、歯牙に対する研磨性が一般に歯磨の研磨剤として使用されている
15 無機粉体と比べて高いことから、歯を傷つけやすく、多量配合することができない。

- 即ち、ゼオライトは、歯磨組成物に配合することで歯石形成や口臭の防止に有効
であり、配合量が多いほど効果は高くなるが、研磨性が高く、歯を傷つけてしま
う場合があるため、配合量が制限されてしまうのが現状であり、このため、そ
20 の研磨性をコントロールしつつ、有効性を発揮させる技術の開発が望まれていた。

- なお従来、無機研磨剤を造粒し、その粒径及び崩壊強度をコントロールした顆
粒を配合した歯磨剤が提案されている（特公平6-21053号公報、特開20
02-226347号公報、特開平10-36236号公報）。しかし、これら
は、いずれも無機研磨剤の研磨性をコントロールすることにより歯垢等の汚れを
25 効率的に除去することのみを目的にしており、歯石の原因となるカルシウムや口臭
の原因となる硫黄化合物等を吸着除去する効果については何ら考慮されていな
いものであった。

発明の開示

本発明は、歯を傷めない適度な歯牙研磨性を有し、かつ、ゼオライト由来の有効性を満足に発揮して優れた歯石形成予防効果を与える歯磨組成物を提供することを目的とする。

- 5 本発明者は、上記目的を達成するため検討を行った結果、ゼオライトに無水ケイ酸をバインダーとして含有させ、平均粒径が150～800 μ m、平均崩壊強度が15～100g/個である顆粒にすることにより、ゼオライトによる研磨性の上昇が抑えられ、更に、意外にも、その顆粒に酸化アルミニウムを混合造粒した場合、ゼオライト配合による研磨性の上昇が更に抑えられ、適度な研磨性を有し、かつ、ゼオライト由来の有効性（歯石予防効果）が十分に発揮されることを
10 見い出した。そして、これにより、歯磨組成物へのゼオライトの多量配合も可能となり、上記顆粒を歯石形成予防の有効成分として歯磨組成物に配合することで、歯を傷めない適度な歯牙研磨性をもち、ゼオライト由来の歯石形成阻止効果等の有効性が十分に発揮されて、歯石形成阻止効果に優れた歯磨組成物が得られること
15 を知見したものである。

従って、本発明は、

- [1] ゼオライトと酸化アルミニウムと無水ケイ酸を含有し、平均粒径が150～800 μ m、平均崩壊強度が15～100g/個である顆粒を配合してなることを特徴とする歯磨組成物、
20 [2] 顆粒中のゼオライトの含有量が50～99質量%、酸化アルミニウムの含有量が0.5～25質量%、無水ケイ酸の含有量が0.5～25質量%である請求の範囲第1項記載の歯磨組成物、
[3] 顆粒の配合量が、組成物全体の1～50質量%である請求の範囲第1又は2項記載の歯磨組成物
25 を提供する。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明の実施例において、カルシウム捕捉能評価に用いたpH変化量測定装置の概略図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の歯磨組成物は、ゼオライトと酸化アルミニウムと無水ケイ酸を含有し、特定の平均粒径、平均崩壊強度を有する顆粒（以下、ゼオライト顆粒と記す。）

5 を含有することを特徴とする。

ここで、本発明組成物に使用されるゼオライトは、 $W_m Z_n O_{2n} \cdot s H_2 O$ （ W は Na 、 Ca 、 K 、 Ba 又は Sr で、 Z は $Si + Al$ （ $Si : Al > 1$ 、 s は一定しない）で示されるアルミノケイ酸塩であり、それには天然のものと、合成のものとの両者があり、天然ものには約40種、合成ものでは200種以上のものが
10 既に知られている。本発明においては、これらゼオライトはいずれも使用可能である。天然ゼオライト及び合成ゼオライトを例示すると、天然ゼオライトとして利用価値のあるものとしては、クリノプチロライト、モルデナイト、アナルサイム、シャバサイト、エリオナイト、ローモンタイト、フィリップサイト、フェリエライト、ワイラカイトなどがある。また、合成ゼオライトとしては、 A （3A、
15 4A、5A等）型ゼオライト、 L 型ゼオライト、フォージャサイト（ X 型ゼオライト、 Y 型ゼオライト）、オフレタイト、エリオナイト、モルデナイトなどがある。しかし、天然ゼオライトは夾雑物を含み均質性に欠けるため、合成ゼオライトの方が好ましい。また、合成ゼオライトの中でも、 A （3A、4A、5A）型ゼオライト、 X 型ゼオライト、 Y 型ゼオライト、 L 型ゼオライトが好ましく、そ
20 の中でも口腔用組成物に配合した時の効果の点で A 型ゼオライトがより好ましい。更に、 A 型ゼオライトの中でも、4A型ゼオライトは他の A 型ゼオライトに比べてカルシウム捕捉力に優れており、歯石防止効果の点から、特に好ましい。4A型ゼオライトは市販されており、例えば Sasil（Degussa 社）、トヨビルダー、ゼオラム（東ソー（株））、シルトン（水澤化学工業（株））等が挙げられる。

25 ゼオライト顆粒原料として使用するゼオライトの平均粒径は特に制限されないが、 $1 \sim 100 \mu m$ が好ましく、粒径が $1 \mu m$ より小さいと、顆粒強度が低くなり、適度な研磨性が維持できない場合があり、また、 $100 \mu m$ より大きいとゼオライト顆粒中のゼオライトの有効性が低下してしまう場合がある。なお、平均粒径は、マイクロトラック粒度分析計（日機装（株）製）による50%粒径の測

定値である（以下、同様）。

このゼオライトのゼオライト顆粒中での含有量は、50～99%（質量%、以下同様）、特に70～90%であることが好ましい。

酸化アルミニウムとしては、バイヤー法により生成され、その焼結温度を1,
5 000～1,200℃程度にコントロールすることにより、 α 化度を50～70%にしたものが好ましく、 α 化度が高いと、適度な研磨力が維持できずに、研磨力が高くなりすぎる場合があり、また、低いとゼオライト顆粒のゼオライトの有効性が低くなってしまう場合がある。また、その平均粒径（上記ゼオライトと同様の測定法による平均粒径）は0.1～10 μ mのものが好ましく、更に0.
10 5～3 μ mのものがより好ましい。粒径が10 μ mより大きいと、研磨力が高くなりすぎる場合があり、また、0.1 μ mより小さいとゼオライト顆粒のゼオライトの有効性が低くなってしまう場合がある。

酸化アルミニウムの含有量は、ゼオライト顆粒造粒に使用する原料全体の0.5～25%、特に1～20%とすることが好ましく、25%を超えると相対的に
15 ゼオライトの量が少なくなり、ゼオライトの有効性が低くなる場合がある。また、0.5%未満であると、ゼオライトの有効性の発現が低くなる場合がある。

また、無水ケイ酸は、工業的に乾式法と湿式法の2種類の製造方法があるが、本発明では、特に湿式法による沈降性シリカの使用が好ましい。その平均粒径（上記ゼオライトと同様の測定法による平均粒径）は、0.1～50 μ mである
20 ことが好ましく、更に1～20 μ mのものがより好ましい。乾式法により得られた無水ケイ酸を使用したり、また、粒径が50 μ mより大きかったり、0.1 μ mより小さいと、顆粒の崩壊強度が弱くなり、研磨性が大きくなりすぎる場合がある。

無水ケイ酸の含有量は、ゼオライト顆粒中0.5～25%、特に1～20%と
25 することが好ましく、含有量が0.5%未満だと顆粒の崩壊強度が低くなり、研磨性が大きくなりすぎる場合があり、25%を超えると相対的にゼオライトの量が少なくなり、ゼオライトのもつ有効性が低下してしまう場合がある。

更に、本発明においては、ゼオライト顆粒原料として、酸化アルミニウム及び無水ケイ酸のほかに、ゼオライト顆粒の性能を妨げない範囲で種々の不溶性材料

等の任意成分を添加することが可能である。具体的には、第2リン酸カルシウム（2水和物あるいは無水物）、第1リン酸カルシウム、第3リン酸カルシウム、ピロリン酸カルシウム、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、炭酸マグネシウム、第3リン酸マグネシウム、不溶性メタリン酸ナトリウム、不溶性メタリン酸カリウム、酸化チタン、ケイ酸ジルコニウム等が挙げられる。なお、上記不溶性材料の添加量は、20%以下が好ましい。

更に、上記不溶性材料のほかに、一般に歯磨に使用される薬効成分、着色剤、香料成分、その他賦形剤を配合することもできる。このうち、着色剤には、酸化チタン、ゲンジョウ、コンジョウ、ベンガラ、雲母チタン、レーキ色素等の水不溶性のものが好ましい。

本発明にかかわるゼオライト顆粒は、上記ゼオライトに、酸化アルミニウム及び無水ケイ酸、更には必要により上記任意成分を添加し、特定の平均粒径及び平均崩壊強度を有するように造粒することで得ることができる。

この場合、ゼオライト顆粒の平均粒径は、JIS篩により篩分けを行い、その粒度分布から50%粒径を算出するとき、平均粒径が150～800 μ m、好ましくは200～500 μ mの範囲である。平均粒径が150 μ mより小さいと研磨性のコントロールができずに研磨力が大きくなりすぎ、800 μ mを超えると配合した歯磨の使用感が損なわれる。

また、ゼオライト顆粒の平均崩壊強度は、サン科学社製のレオメーター（サンレオメーターCR-200D）により顆粒30個の自動破断強度測定値（顆粒1個を10mm/分の速度で圧縮した時にゼオライト顆粒が崩壊する時の荷重を測定した値。）の平均値とするとき、15～100g/個、好ましくは20～50g/個の範囲であるものを使用する。平均崩壊強度が15g/個より小さいと研磨性のコントロールができずに、研磨力が大きくなりすぎ、100g/個を超えると歯磨の使用感が悪くなる。

ゼオライト顆粒を形成する方法としては、圧縮成形法、押出し成形法、噴霧乾燥法等があるが、焼結法を用いると上記強度範囲の顆粒を得られ易く、好適である。

本発明の歯磨組成物において、上記ゼオライト顆粒は、1種又は2種以上を配

合することができ、その配合量は、組成物全体の1～50%、特に2～30%が好ましい。配合量が1%未満であると、ゼオライト顆粒配合の有効性が充分発揮されないことがあり、逆に50%を超えると歯磨の使用感が悪くなることがある。

本発明の歯磨組成物は、練歯磨、湿潤歯磨、上記ゼオライト顆粒等が分散した
5 液状歯磨等の各種剤型の歯磨に調製できるが、チクソトロピー性を持った練歯磨から液状歯磨の剤型が好ましい。その際には歯磨組成物に通常使用されている上記ゼオライト顆粒以外の各種の任意成分を配合することができる。配合することのできる他の成分としては、研磨剤、粘稠剤（保湿剤）、粘結剤、界面活性剤、甘味剤、香料、防腐剤等がある。これらの他の成分は剤型によって必要とする成分及びその配合量が異なるので、その成分及び配合量の選択は従前の場合と同様
10 に行われると共に、本発明の効果を妨げない範囲で行うことが必要である。

研磨剤としては、第2リン酸カルシウム（2水和物あるいは無水物）、第1リン酸カルシウム、第3リン酸カルシウム、ピロリン酸カルシウム、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、炭酸マグネシウム、第3リン酸マグネシウム、不溶性メタリン酸ナトリウム、不溶性メタリン酸カリウム、酸化チタン、無
15 水ケイ酸、含水ケイ酸、ケイ酸チタニウム、ケイ酸ジルコニウム、合成樹脂系研磨剤等が挙げられるが、効果の面からシリカ系の研磨剤が好ましく、その配合量は代表的な剤型である練歯磨の場合には組成物全体の5～80%がよく、好ましくは10～50%がよい。

20 また、清掃助剤として、ピロリン酸塩、トリポリリン酸塩等のポリリン酸塩や、重曹、炭酸ナトリウム等のアルカリ剤、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、アスコルビン酸、乳酸、酢酸等の有機酸及びその塩も有効量で配合できる。

粘結剤としては、カラギーナン、カルボキシメチルセルロースナトリウム、メチルセルロース、エチルセルロース、酢酸セルロース、ヒドロキエチルセルロースナトリウム、アルギン酸ナトリウム、キサンタンガム、トラガントガム、カラ
25 ヤガム、アラビヤガム、ローカストビーンガム、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ナトリウム、カルボキシビニルポリマー、ポリビニルピロリドン、カーボポール、シリカゲル、アルミニウムシリカゲル、増粘性シリカ、ビーガム、ラポナイト等が挙げられる（配合量は通常0.1～5.0%）。

粘稠剤としては、グリセリン、ソルビトール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、キシリトール、マルチトール、ラクトール等がある（配合量は通常1～80％）。

界面活性剤としては、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、非イオン性
5 界面活性剤、両性イオン界面活性剤が配合可能であり、アニオン界面活性剤としては、ラウリル硫酸ナトリウム、ミリスチル硫酸ナトリウム、N-ラウロイルザルコシン酸ナトリウム、N-ミリストイルザルコシン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、水素添加ココナッツ脂肪酸モノグリセリドモノ硫酸ナトリウム、ラウリルスルホ酢酸ナトリウム、 α -オレフィンスルホン酸ナトリウム、N-パルミトイルグルタルミン酸ナトリウム等のN-アシルグルタメー
10 ト、N-メチル-N-アシルタウリンナトリウム等のN-アシルタウレート等が挙げられる。ノニオン界面活性剤としては、ショ糖脂肪酸エステル、マルトース脂肪酸エステル等のショ糖脂肪酸エステル、マルチトール脂肪酸エステル、ラクトール脂肪酸エステル等の糖アルコール脂肪酸エステル、アルキロールアマイド、
15 ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油等のポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ラウリル酸モノ又はジエタノールアミド等の脂肪酸ジエタノールアミド、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン高級アルコールエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン共重合体、ポリオキシエチレン
20 ポリオキシプロピレン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、プルロニック等が挙げられる。また、両性イオン界面活性剤としては、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリウムベタイン、N-ラウリルジアミノエチルグリシン、N-ミリスチルジアミノエチルグリシン等のN-アルキルジアミノエチルグリシンあるいはN-アルキル-1-ヒドロキシエチルイミダゾリンベタインナトリウム等が挙げられる。これら界面活性剤は単独で
25 使用してもよく、また2種以上を併用してもよい。

界面活性剤の配合量は、組成物全体の0.001～10％がよく、好ましくは0.01～5％がよく、特に0.1～2％がよい。

甘味剤としては、サッカリンナトリウム、ステビオサイド、ステビアエキス、

パラメトキシシンナミックアルデヒド、ネオヘスペリジルヒドロカルコン、ペリラルチン、グリチルリチン、ソーマチン、アスパラチルフェニルアラニンメチルエステル等があり、有効量で配合することができる。

香料としては、メントール、アネトール、カルボン、オイゲノール、リモネン、
5 n-デシルアルコール、シトロネロール、 α -テレピネオール、シトロネリルアセテート、シネオール、リナロール、エチルリナロール、ワニリン、チモール、スペアミント油、ペパーミント油、レモン油、オレンジ油、セージ油、ローズマリー油、桂皮油、ピメント油、桂葉油、シソ油、冬緑油、丁字油あるいはユーカリ油等が挙げられ、有効量で配合することができる。

10 防腐剤としては、各種パラベンのほか安息香酸ナトリウム、トリクロサン等の非イオン性抗菌剤、塩化ベンゼトニウム、塩化セチルピリジニウム等のカチオン性抗菌剤、精油成分等が有効量で配合可能である。

有効成分としては、デキストラナーゼ、アミラーゼ、プロテナーゼ、ムタナーゼ等の酵素、モノフルオロリン酸ナトリウム等のアルカリ金属モノフルオロフォ
15 スフェート、フッ化ナトリウム、フッ化第1スズ等のフッ化物、トラネキサム酸、イプシロンアミノカプロン酸、アルミニウムクロルヒドロキシアラントイン、アズレン、グリチルリチン酸塩、グリチルレチン酸、塩化ナトリウム、ビタミンC、E等の抗炎症剤、銅クロロフィル、グルコン酸銅、セチルピリジニウムクロライド、塩化ベンザルコニウム、トリクロサン、ヒノキチオール、塩化リゾチーム等の殺
20 菌剤、ポリリン酸塩類等の歯石予防剤、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン等のタバコヤニ除去剤、乳酸アルミニウム、硝酸カリウム等の知覚過敏予防剤も配合できる。なお、有効成分の配合量は、有効量とすることができる。

本発明の歯磨組成物は、上記成分を配合して剤型に応じて常法により調製することができる。また、歯磨組成物を収容する容器の材質は特に制限されず、通常、
25 歯磨組成物に使用される容器を使用でき、具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン等のプラスチック容器、ラミネート（AL（アルミニウム）-プラスチック）容器、金属容器等が使用できる。

本発明の歯磨組成物は、ゼオライト配合による研磨性の上昇が抑えられ、歯を傷めない適度な歯牙研磨性を有し、ゼオライト由来の歯石形成予防効果等の有効

性が満足に発揮されるもので、歯石形成予防用として有用である。

以下、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。なお、下記例において％は質量％である。

〔実施例 1、比較例 1～5〕

- 5 表 1 に示す成分及びその配合比率でゼオライトを配合した顆粒を焼結法により調製し、下記平均崩壊強度、平均粒径を有する顆粒を得た。なお、顆粒の平均崩壊強度、平均粒径は下記方法で測定した。結果を表 1 に示す。

顆粒の平均崩壊強度の測定：

- 10 サン科学社製のレオメーター（サンレオメーター CR-200D）を用い、顆粒 1 個を 10 mm/分の速度で圧縮した時に顆粒が崩壊する時の荷重を繰り返し 30 回測定した時の平均値を求め、顆粒の平均強度とした。

平均粒径の測定：

粉体 100 g を J I S 篩により篩分けをして粒度分布を求め、50 % 粒度を算出し、これを平均粒径とした。

- 15 得られた下記のゼオライトを配合した顆粒を用い、表 2 に示す組成の歯磨組成物を常法により調製し、研磨性と歯石予防効果の評価としてカルシウム捕捉能を以下の方法により測定し、評価した。結果を表 2 に示す。

試験方法 1（研磨性）：

- 20 調製した歯磨 5 g を水 20 mL に分散し、その分散液によりあらかじめ重量を測定した銅板を傾斜型の研磨試験機（東京石山商店製）により 20,000 回研磨した。終了後、銅板を取り出し乾燥させ、再度、重量を測定し、研磨前後の重量差から研磨性を評価した。

試験方法 2（カルシウム捕捉能）：

- 25 カルシウムイオン、リン酸イオンの飽和溶液 200 mL に調製した歯磨 0.02 g を分散し、0.1 mol/L 水酸化ナトリウムにより pH 7.41 に調整した。この試験溶液を図 1 のような装置に移し、ハイドロキシアパタイトの粉末を添加後の pH の経時変化を測定した。なお、pH の経時測定中は容器中の空気を窒素で置換、液をスターラーで攪拌した。即ち、図 1 の装置においては、容器 1 内に試験溶液 2 が入れられ、pH 電極 3 が挿入されると共に、窒素導入管 4 から

窒素が容器内に導入され、かかる容器 1 は 37℃の恒温槽 5 内でスターラー 6 で試験溶液 2 を攪拌しながら pH の経時変化が測定されるものである。このとき、カルシウム捕捉能が高いほど pH の変化が小さくなることから、経時 3 時間後の pH 変化量を算出し、これによりカルシウム捕捉能を評価した。

5

[表 1]

顆粒成分 (%)	本発明品	比較品	比較品	比較品
	顆粒剤 A	顆粒剤 B	顆粒剤 C	顆粒剤 D
ゼオライト* ¹	80.0	80.0	80.0	80.0
無水ケイ酸* ²	15.0	20.0	15.0	15.0
酸化アルミニウム* ³	5.0	—	5.0	5.0
合 計	100	100	100	100
顆粒の平均崩壊強度 (g/個)	21	32	4	15
顆粒の平均粒径 (μm)	282	269	287	42

* 1 : ゼオライト (4A 型ゼオライト、平均粒径 25 μm)

* 2 : 無水ケイ酸 (沈降性シリカ、平均粒径 20 μm)

* 3 : 酸化アルミニウム (平均粒径 1 μm、α 化度 60%)

[表 2]

組 成 (%)	実施例	比 較 例				
	1	1	2	3	4	5
顆粒剤A	2.5					
顆粒剤B		2.5				
顆粒剤C			2.5			
顆粒剤D				2.5		
粉末ゼオライト					2.0	
増粘性シリカ	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
研磨性シリカ	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
70%ソルビット液	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
ポリエチレングリコール400	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
カルボキシメチル セルロースナトリウム	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ピロリン酸ナトリウム	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
酸化アルミニウム	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
ラウリル硫酸ナトリウム	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
香料	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
サッカリンナトリウム	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
パラベン	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
色素（青色1号）	微量	微量	微量	微量	微量	微量
水	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス
合 計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
研磨量（mg）	15	19	42	39	41	18
pH変化量	0.11	0.29	0.09	0.10	0.08	0.39

表2の結果から、酸化アルミニウムと無水ケイ酸を添加して造粒した平均粒径が150～800 μ mで、平均崩壊強度が15～100g/個であるゼオライト顆粒を配合した場合（実施例）、研磨性はゼオライト顆粒を配合していない場合（比較例5）と比較してほとんど変化は認められず、ゼオライトによる研磨性を抑制することができ、かつ、優れたカルシウム捕捉能を有し、ゼオライト由来の歯石予防効果が発揮され、本発明の目的を達成できることが把握できた。

〔実施例 2 ～ 9〕

表 3 に示す組成の歯磨組成物を常法により調製し、上記と同様にカルシウム捕捉能を評価した。結果を表 3 に示す。なお、ゼオライト顆粒としては表 4 に示すものを使用した。

- 5 表 3 の結果より、本発明の歯磨組成物（実施例）は、pH 変化量が小さく優れたカルシウム捕捉能を有し、ゼオライトの有効性が満足に発現されることが確認できた。また、研磨性を上記と同様に評価した結果、いずれの歯磨組成物も、実施例 1 の場合と同様にゼオライト顆粒を配合していない歯磨組成物と比較してほとんど研磨性の変化は認められず、研磨性が抑えられていることが確認された。

[表 3]

配合成分 (%)	実 施 例							
	2	3	4	5	6	7	8	9
増粘性シリカ	5	3	2	1	3	3	2	5
無水ケイ酸	1.5				2.0		2.0	
含水ケイ酸		1.0						
シリカゲル		3						
歯磨用リン酸水素カルシウム			4.0					
水酸化アルミニウム				4.5				
炭酸カルシウム						3.0		
酸化チタン		0.5				0.3		
酸化アルミニウム			2				1	
キシリトール	1			5				
70%ソルビトール液	3.5	3.5	2.5	2.0	5.5	3.0	3.0	7.0
プロピレングリコール		3	3		2		3	3
ポリエチレングリコール400	3			3		2		0.5
カルボキシメチルセルロースナトリウム	1		1.5	1		1.5		1
キシタンガム	0.2	0.5			0.5		0.8	
架橋型ポリアクリル酸ナトリウム		0.5			0.5		0.5	0.5
ポリビニルピロリドン		0.5				0.5		
ラウリル硫酸ナトリウム	1	1	1.5		2	1.5	1	1
ラウロイルサルコシンナトリウム		0.3					0.2	
ポリオキシエチレン(20)硬化ヒマシ油	1			1		0.5		
モノフルオロリン酸ナトリウム			0.73	0.73		0.37		
フッ化ナトリウム	0.21	0.21			0.1		0.21	0.21
ポリエチレングリコール4000		1	0.5	0.5				
トリクロサン			0.2					
塩化ベンゼトニウム								0.05
ピロリン酸ナトリウム	1	0.5		1			2	
トリポリリン酸ナトリウム		0.5						
重曹					2	1		0.5
クエン酸ナトリウム							5	
サッカリンナトリウム	0.1	0.1	0.15	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1
パラオキシ安息香酸エステル	0.1	0.1		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
香料	1	1.2	1.1	1	1	1.2	1	0.9
粒状シリカ	2		1				2	
ゼオライト顆粒A	2		3		5		7	2
ゼオライト顆粒B		3		2		2		
ゼオライト顆粒C					1			
青色1号	微量							微量
水	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス
合 計	100	100	100	100	100	100	100	100
カルシウム捕捉能 [※] (ΔpH)	○	○	○	○	◎	○	◎	○

※カルシウム捕捉能 ◎：pH変化量が0.1未満

○：pH変化量が0.1以上0.2未満

×：pH変化量が0.2以上

[表 4]

顆粒成分 (%)	ゼオライト顆粒A	ゼオライト顆粒B	ゼオライト顆粒C
ゼオライト* ⁴	8 0	8 0	8 0
無水ケイ酸* ⁵	1 5	1 0	1 5
酸化アルミニウム* ⁶	5	5	—
酸化チタン	—	5	5
合 計	1 0 0	1 0 0	1 0 0
顆粒の平均崩壊強度 (g/個)	2 6	1 9	3 1
顆粒の平均粒径 (μm)	2 5 6	2 7 4	2 3 3

* 4 : ゼオライト (4 A型ゼオライト、平均粒径 2 5 μm)

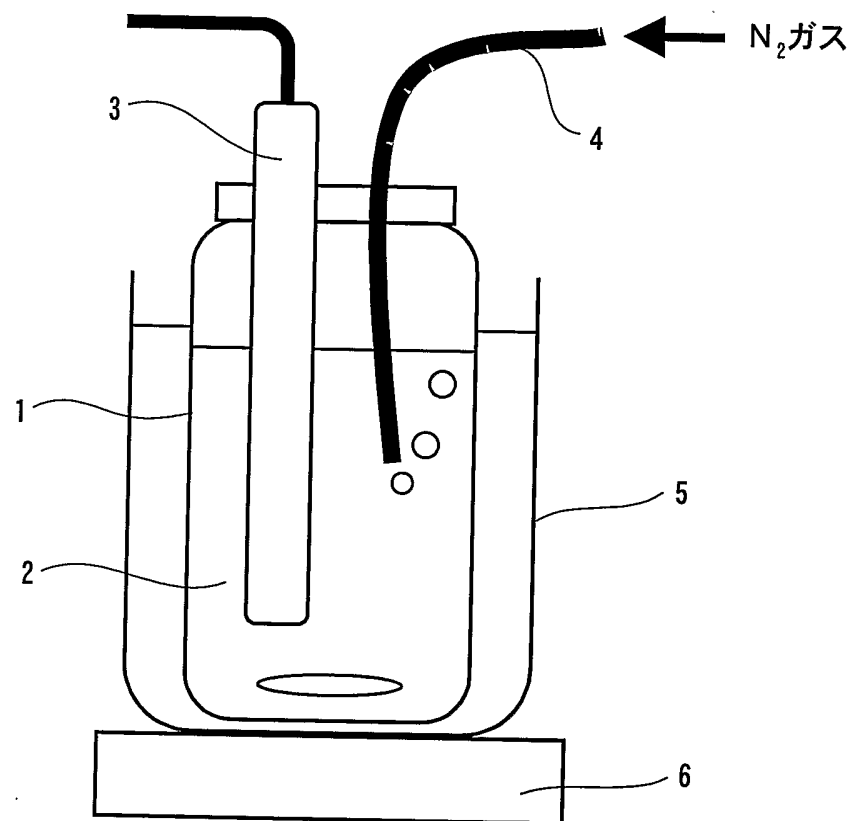
* 5 : 無水ケイ酸 (沈降性シリカ、平均粒径 2 5 μm)

* 6 : 酸化アルミニウム (平均粒径 1 μm 、 α 化度 6 0 %)

請 求 の 範 囲

1. ゼオライトと酸化アルミニウムと無水ケイ酸を含有し、平均粒径が150～800 μ m、平均崩壊強度が15～100 g/個である顆粒を配合してなることを特徴とする歯磨組成物。
- 5 2. 顆粒中のゼオライトの含有量が50～99質量%、酸化アルミニウムの含有量が0.5～25質量%、無水ケイ酸の含有量が0.5～25質量%である請求の範囲第1項記載の歯磨組成物。
3. 顆粒の配合量が、組成物全体の1～50質量%である請求の範囲第1又は2項記載の歯磨組成物。

第1図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009377

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ A61K7/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ A61K7/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1992 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1996

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1992 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 55-24112 A (Toyo Soda Manufacturing Co., Ltd.), 21 February, 1980 (21.02.80), Full text (Family: none)	1-3
A	JP 2003-335646 A (Lion Corp.), 25 November, 2003 (25.11.03), Full text (Family: none)	1-3
A	JP 2003-128528 A (Lion Corp.), 25 November, 2003 (25.11.03), Full text (Family: none)	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* 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 application or patent 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 when the document is taken alone

"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

Date of the actual completion of the international search

29 July, 2004 (29.07.04)

Date of mailing of the international search report

17 August, 2004 (17.08.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009377

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-2927 A (Kao Corp.), 07 January, 1997 (07.01.97), Full text (Family: none)	1-3
A	JP 10-316547 A (Kao Corp.), 02 December, 1998 (02.12.98), Full text (Family: none)	1-3
A	US 5206010 A (Kao Corp.), 27 April, 1993 (27.04.93), Full text & JP 4-243815 A	1-3
A	JP 3-271215 A (Kao Corp.), 03 December, 1991 (03.12.91), Full text	1-3
A	JP 1-299211 A (Kao Corp.), 04 December, 1989 (04.12.89), Full text	1-3
A	EP 269966 A1 (Kao Corp.), 08 June, 1988 (08.06.88), Full text & JP 1-38016 A	1-3
A	EP 1123694 A2 (Clariant GmbH.), 16 August, 2001 (16.08.01), Par. No. [0013] & JP 2001-240522 A	1-3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ A61K7/16

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ A61K7/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1992

日本国公開実用新案公報 1971-1992

日本国登録実用新案公報 1994-1996

日本国実用新案登録公報 1996-2004

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)

C. 関連すると認められる文献

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	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 55-24112 A (東洋曹達工業株式会社) 1980. 02. 21 全文 (ファミリーなし)	1-3
A	J P 2003-335646 A (ライオン株式会社) 2003. 11. 25 全文 (ファミリーなし)	1-3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 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」 国際出願日前の出願または特許であるが、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文献

国際調査を完了した日

29. 07. 2004

国際調査報告の発送日

17. 8. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

岩下 直人

4C

9841

電話番号 03-3581-1101 内線 3402

C (続き) . 関連すると認められる文献		
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	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-128528 A (ライオン株式会社) 2003. 11. 25 全文 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 9-2927 A (花王株式会社) 1997. 01. 07 全文 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 10-316547 A (花王株式会社) 1998. 12. 02 全文 (ファミリーなし)	1-3
A	US 5206010 A (Kao Corp.) 1993. 04. 27 全文 & JP 4-243815 A	1-3
A	JP 3-271215 A (花王株式会社) 1991. 12. 03 全文	1-3
A	JP 1-299211 A (花王株式会社) 1989. 12. 04 全文	1-3
A	EP 269966 A1 (Kao Corp.) 1988. 06. 08 全文 & JP 1-38016 A	1-3
A	EP 1123694 A2 (Clariant G.m.b.H.) 2001. 08. 16 第【0013】段落 & JP 2001-240522 A	1-3