(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 6 月 25 日(25.06.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/092885 A1

(51) 国際特許分類:
A61K 8/19 (2006.01) *A61K 8/29* (2006.01)
A61K 8/25 (2006.01) *A61Q 11/00* (2006.01)
A61K 8/27 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/083926

(22) 国際出願日: 2013 年 12 月 18 日(18.12.2013)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人: 花王株式会社 (KAO CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目１４番１０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 吉田　秀徳 (YOSHIDA, Hidenori); 〒1318501 東京都墨田区文花２丁目１番３号　花王株式会社研究所内 Tokyo (JP). 松元　樹 (MATSUMOTO, Tatsuki); 〒6408580 和歌山県和歌山市湊１３３４　花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 辻　優希 (TSUJI, Yuki); 〒1318501 東京都墨田区文花２丁目１番３号　花王株式会社研究所内 Tokyo (JP). 小野田　恵一 (ONODA, Keiichi); 〒6408580 和歌山県和歌山市湊１３３４　花王株式会社研究所内 Wakayama (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人アルガ特許事務所 (THE PATENT CORPORATE BODY ARUGA PATENT OFFICE); 〒1030013 東京都中央区日本橋人形町１丁目３番８号　沢の鶴人形町ビル Tokyo (JP).

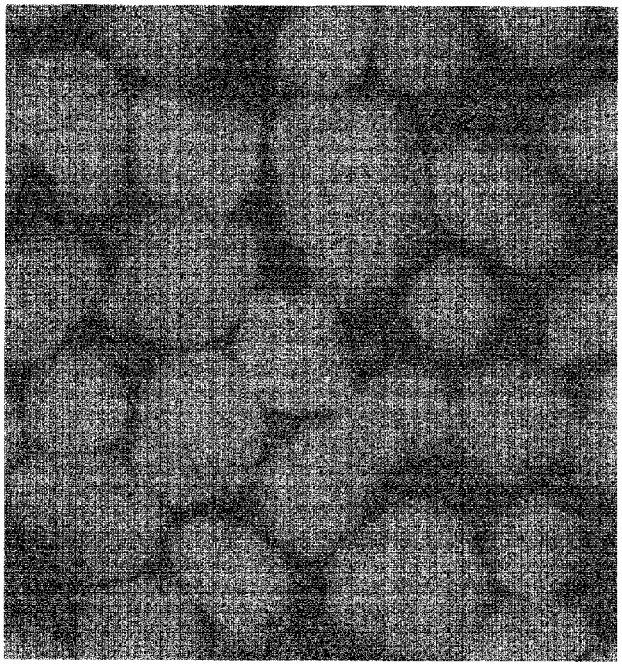
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) **Title**: DENTIFRICE

(54) 発明の名称 : 歯磨剤



(57) **Abstract**: The present invention pertains to a dentifrice that breaks down inside the oral cavity when a load is applied, has a good granular feel without feeling foreign, penetrates to fine recesses having a width of no more than 150 μm such as tooth perikymata, mesiolabial grooves, central ridges, and distolabial surface grooves, and has distributed therein grains that are capable of exhibiting high plaque- and stain-removal capabilities. The dentifrice comprises distributed therein grains containing a water-insoluble powder material (A) and an inorganic binder (B). In the grains that are present in the dentifrice after distribution, the average value for the ratio (S_A/S_S) between the area (S_A) of a projection surface of the grains and the area (S_S) of a circumscribed circle having the maximum longest diameter (D_L) in the projection surface as the diameter thereof is 0.5-0.9. The collapse strength of the grains after distribution is 1-20 gf/granule.

(57) 要約: 口腔中で荷重を負荷したときに崩壊しながらも異物感のない良好な顆粒感を有し、歯の周波条、近心唇面溝、中央隆線及び遠心唇面溝部等のような幅１５０μｍ以下の微細な凹部にまで侵入し、高い歯垢除去能又は汚れ除去能を発揮することのできる顆粒が配合されてなる歯磨剤に関する。 水不溶性粉末材料（Ａ）、及び無機結合剤（Ｂ）を含有する顆粒が配合されてなる歯磨剤であって、 該歯磨剤中に存在する配合された後の顆粒において、該顆粒の投影面の面積（S_A）と、該投影面における最大差し渡し径（D_L）を直径とする外接円の面積（S_S）との比（S_A/S_S）の平均値が０．５以上０．９以下であり、かつ配合された後の顆粒の崩壊強度が１ｇｆ／個以上２０ｇｆ／個以下である歯磨剤。

WO 2015/092885 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 歯磨剤

技術分野

[0001] 本発明は、歯磨剤に関する。

背景技術

[0002] 近年、虫歯や歯周病の原因となる歯垢を効率よく除去し、その効果を触知できるような顆粒を配合した歯磨剤が知られている。これらの顆粒は、歯の表面のエナメル質や歯肉等に傷を与えないようにするために、実質的に球状凝集粒子とされ、薬剤、酵素剤、研磨剤等の機能性材料を含有させたものや、その視覚的効果を狙ったものがある。

[0003] これらの顆粒の結合剤としてはメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等の水溶性結合剤やワックス等の水不溶性の有機系結合剤が知られている。また、ゼオライト等の水不溶性粉末材料を、コロイダルシリカ等の水不溶性無機結合剤で結着させて得られる顆粒入りの歯磨剤も知られている（特許文献１参照）。

[0004] また、無水珪酸を用いて、湿式法（ゲル法）により特定の工程によって製造された、球形で、変形率の高いシリカ顆粒入りの歯磨剤も知られている（特許文献２参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平１－２９９２１１号公報

特許文献2：特開２０１０-２７５２６０号公報

発明の概要

[0006] 本発明は、水不溶性粉末材料（Ａ）、及び無機結合剤（Ｂ）を含有する顆粒が配合されてなる歯磨剤であって、

該歯磨剤中に存在する配合された後の顆粒において、該顆粒の投影面の面積（S_A）と、該投影面における最大差し渡し径（D_L）を直径とする外接円

の面積（S_S）との比（S_A／S_S）の平均値が０．５以上０．９以下であり、かつ配合された後の顆粒の崩壊強度が１ｇｆ／個以上２０ｇｆ／個以下である歯磨剤に関する。

また、本発明は、水不溶性粉末材料（Ａ）、及び無機結合剤（Ｂ）を含有する顆粒が配合されてなる歯磨剤であって、

該歯磨剤中に存在する配合された後の顆粒において、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定による粒度分布での次の顆粒（ａ）～（ｄ）：

（ａ）粒径が５０μｍ以上１００μｍ未満の顆粒

（ｂ）粒径が１００μｍ以上１５０μｍ未満の顆粒

（ｃ）粒径が１５０μｍ以上２００μｍ未満の顆粒

（ｄ）粒径が２００μｍ以上２５０μｍ未満の顆粒

のうち、顆粒（ｂ）の量と顆粒（ｃ）の量の体積比（ｂ／ｃ）が０．７以上１．２以下であり、顆粒（ｄ）と顆粒（ｃ）の体積比（ｄ／ｃ）が０．２以上１以下であり、顆粒（ｂ）の量と顆粒（ｄ）の量の体積比（ｂ／ｄ）が１より大きく５以下であり、配合された後の顆粒中における顆粒（ｃ）の量が１５体積％以上５５体積％以下であり、かつ配合された後の顆粒の崩壊強度が１ｇｆ／個以上２０ｇｆ／個以下である歯磨剤に関する。

[0007] 近年における食生活や生活習慣等の変化に伴い、口腔内環境の悪化を引き起こす要因も増大しつつあるため、周波条、近心唇面溝、中央隆線及び遠心唇面溝部等、大小様々な凹凸が散在する歯の表面において多種多様の汚れが付着し、残存しやすい状況下にある。上記特許文献１の顆粒は、崩壊しやすい適度な粒子強度を有しているものの、歯の表面の大小様々な凹凸が存在する歯の表面に付着した汚れを十分に除去するには、依然として改善の余地がある。また、上記特許文献２の顆粒は、変形率が高く、顆粒感にも優れるものの、歯肉への負荷軽減を考慮した柔らかな歯ブラシを用いた場合の少ない負荷において、歯の表面の大小様々な凹部に付着した汚れをも十分に除去するには、改善の余地がある。したがって、こうした歯の表面の凹部に入りこみやすい歯磨剤用顆粒が求められており、かかる顆粒が配合されてなる歯磨

剤であれば、歯肉への負荷軽減を考慮した柔らかな歯ブラシを用いた場合の少ない負荷においても、歯垢や汚れの除去能が高まることを期待できる。

[0008] そこで本発明者らは、種々検討したところ、特異な形状或いは特異な粒度分布を有し、かつ特定の崩壊強度を有する顆粒が配合されてなる歯磨剤であれば、これらの顆粒が相互作用しながら、歯の微細な凹部に入りこみやすく、柔らかい歯ブラシを用いた場合の少ない負荷においても高い歯垢除去能又は汚れ除去能が発揮されることを見出した。

[0009] 本発明の歯磨剤によれば、特異な形状或いは特異な粒度分布とともに特定の崩壊強度を有し、荷重が負荷されると崩壊する特定の顆粒が配合されてなるため、異物感のない良好な顆粒感を有しつつ、歯の周波条、近心唇面溝、中央隆線及び遠心唇面溝部等のような１５０μｍ以下の微細な凹部にまで顆粒が侵入するので、歯ブラシからの荷重を効果的に伝達して歯垢や着色汚れ等の汚れを十分に除去することができる。したがって、柔らかな毛（ブリッスル）の歯ブラシを用いた場合にも、効果的に微細な凹部にまで荷重を伝達して、高い汚れ除去能を発揮することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]実施例２の歯磨剤中に存在する配合後の顆粒を得るために用いた配合前顆粒Ｂ’、及び実施例２の歯磨剤中に存在する配合後顆粒Ｂのレーザ回折／散乱式粒子径分布測定による粒度分布を示すグラフである。

[図2]実施例２の歯磨剤中に存在する配合後顆粒ＢのＳＥＭ写真である。

[図3]比較例１の歯磨剤中に存在する配合後顆粒Ｆのレーザ回折／散乱式粒子径分布測定による粒度分布を示すグラフである。

発明の詳細な説明

[0011] 以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の歯磨剤は、特異な形状或いは特異な粒度分布を有し、かつ特定の崩壊強度を有する顆粒が配合されてなる。かかる歯磨剤中に存在する配合された後の顆粒は、水不溶性粉末材料（Ａ）、及び無機結合剤（Ｂ）を含有する顆粒であり、以下「配合後顆粒」とも称する。一方、歯磨剤中にかかる配

合後顆粒を存在させるため、歯磨剤に配合する顆粒は、以下「配合前顆粒」とも称する。

[0012] かかる水不溶性粉末材料（Ａ）としては、歯の研磨剤に通常用いられるものが好ましく、具体的には無機材料が好ましい。ここで、「水不溶性」とは、水１００ｇに対する溶解量（２０℃）が１ｇ以下であることを意味する。具体的には、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、ゼオライト、シリカ、第二リン酸カルシウム、第三リン酸カルシウム、不溶性メタリン酸ナトリウム、水酸化アルミニウム、リン酸マグネシウム、ピロリン酸カルシウム、及び炭酸マグネシウム等から選ばれる１種又は２種以上が挙げられる。これらは１種単独で用いてもよく、２種以上組み合わせて用いてもよい。

[0013] これら水不溶性粉末材料（Ａ）のなかでも、歯磨剤中に存在する配合後顆粒に後述する特異な形状或いは特異な粒度分布を付与し、柔らかな歯ブラシを用いた場合のように低い荷重の負荷でも高い汚れ除去能を発揮でき、歯垢や着色汚れ等の汚れを十分に除去することができ、歯の表面におけるつるつるとした感触及び汚れ落ち感を向上させることが可能である観点から、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、ゼオライト、及びシリカから選ばれる１種又は２種以上が好ましく、軽質炭酸カルシウム及び重質炭酸カルシウムから選ばれる１種又は２種がより好ましく、重質炭酸カルシウムがさらに好ましい。ここで、つるつるとした感触とは、歯面を舌でふれたときに、歯垢や汚れが付着しているような感触を得ることなく、歯の表面でなめらかに舌をすべらせることができる感触をいい、汚れ落ち感とは、歯の表面が滑らかになり汚れがなくなったことが実感できる感触をいう。

[0014] 水不溶性粉末材料（Ａ）の平均粒子径は、顆粒崩壊後の歯垢又は汚れ除去の観点から、好ましくは０．１μｍ以上であり、より好ましくは０．５μｍ以上であり、さらに好ましくは０．８μｍ以上であり、またさらに好ましくは１μｍ以上である。また異物感を低減する観点から、好ましくは２０μｍ以下であり、より好ましくは１５μｍ以下であり、さらに好ましくは１０μ

ｍ以下であり、またさらに好ましくは５μｍ以下である。また、水不溶性粉末材料（Ａ）の平均粒子径は、好ましくは０．１～２０μｍであり、より好ましくは０．５～１５μｍであり、さらに好ましくは０．８～１０μｍであり、またさらに好ましくは１～５μｍである。

なお、平均粒子径は、実施例記載の方法により測定することができる。

[0015] 水不溶性粉末材料（Ａ）の含有量は、徐々に崩壊する挙動を実現する観点、及び研磨力を高める観点から、配合後顆粒中に、乾燥状態で好ましくは６０質量％以上であり、より好ましくは７０質量％以上であり、さらに好ましくは８０質量％以上であり、またさらに好ましくは８２質量％以上である。水不溶性粉末材料（Ａ）の含有量は、歯に対する損傷を抑制する観点から、配合後顆粒中に、乾燥状態で好ましくは９８質量％以下であり、より好ましくは９６質量％以下であり、さらに好ましくは９０質量％以下である。また、水不溶性粉末材料（Ａ）の含有量は、配合後顆粒中に、乾燥状態で好ましくは６０～９８量％であり、より好ましくは７０～９６量％であり、さらに好ましくは８０～９６質量％であり、またさらに好ましくは８２～９０質量％である。

[0016] 本発明の歯磨剤中に存在する配合後顆粒に含有される無機結合剤（Ｂ）は、配合後顆粒内に空隙を有しつつも水不溶性粉末材料（Ａ）と結合するため、歯垢を十分に除去することができるとともに、歯の表面におけるつるつるとした感触及び汚れ落ち感を向上させる作用をもたらす。無機結合剤（Ｂ）としては、水溶性無機結合剤及び水不溶性無機結合剤から選ばれる１種又は２種以上が挙げられる。水溶性無機結合剤としては、具体的には、珪酸ナトリウム、ポリアクリル酸、加工セルロース類、ポリビニルピロリドン、及びシリコーン等から選ばれる１種又は２種以上が挙げられ、珪酸ナトリウムが好ましい。水不溶性無機結合剤としては、具体的には、コロイダルシリカ、メタ珪酸アルミン酸マグネシウム、合成珪酸アルミニウム、珪酸カルシウム、及びアルミナゾル等から選ばれる１種又は２種以上が挙げられ、コロイダルシリカが好ましい。なかでも、本発明の効果を良好に発揮させる観点から

、水溶性無機結合剤を含むことが好ましく、珪酸ナトリウムを含むことがより好ましい。無機結合剤（Ｂ）として珪酸ナトリウム及びコロイダルシリカから選ばれる１種又は２種を含有することにより、さらに泡質、泡立ち、及び顆粒の感触が良好になり、歯の表面におけるつるつるとした感触及び汚れ落ち感を高めることができる。

[0017] かかる珪酸ナトリウムとしては、メタ珪酸ナトリウム（Na_2SiO_3）、オルト珪酸ナトリウム（Na_4SiO_4）、二珪酸ナトリウム（$Na_2Si_2O_5$）、四珪酸ナトリウム（$Na_2Si_4O_9$）及びそれらの水和物から選ばれる１種又は２種以上が挙げられる。

珪酸ナトリウムは、一般に$Na_2O \cdot nSiO_2 \cdot mH_2O$の分子式で表される。係数ｎ（$Na_2O$に対する$SiO_2$の分子比）はモル比と呼ばれ、下記式（Ｉ）で表すことができる。

モル比＝質量比(SiO_2質量％／Na_2O質量％)×(Na_2Oの分子量／SiO_2の分子量)・・・（Ｉ）

珪酸ナトリウムとしては、通常、ＪＩＳ Ｋ１４０８に記載の珪酸ソーダ１号、２号、３号の他、種々のモル比の水ガラスを使用することができるが、なかでも珪酸ソーダ３号がさらに好ましい。

[0018] 珪酸ナトリウムの物性は、前記モル比（係数ｎ）によって異なるが、医薬部外品原料規格への適合性、本発明の効果を良好に発揮させる観点、及び得られる配合後顆粒のｐＨをアルカリ性にする観点から、前記モル比（係数ｎ）は、好ましくは２．０以上であり、より好ましくは２．４以上であり、さらに好ましくは２．８以上であり、またさらに好ましくは３．０以上であり、好ましくは４．０以下であり、より好ましくは３．５以下であり、さらに好ましくは３．４以下であり、またさらに好ましくは３．３以下である。そして、前記モル比（係数ｎ）は、好ましくは２．０～４．０であり、より好ましくは２．４～３．５であり、さらに好ましくは２．８～３．４であり、またさらに好ましくは３．０～３．３である。

[0019] 本発明の歯磨剤中に存在する配合後顆粒に含有される無機結合剤（Ｂ）中

の珪酸ナトリウム（固形分）及びコロイダルシリカから選ばれる１種又は２種の含有量は、無機結合剤として水不溶性粉末材料を顆粒化させる観点から、成分（Ｂ）中に、好ましくは６０質量％以上であり、より好ましくは８０質量％以上であり、さらに好ましくは９０質量％以上であり、ハンドリング性及び液滴として噴霧し、粗大粒子を抑制する観点及び配合後顆粒の湿式崩壊強度を高める観点から、好ましくは１００質量％以下である。なお、上記無機結合剤（Ｂ）中の珪酸ナトリウム（固形分）及びコロイダルシリカの量は、歯磨剤中から抽出した配合後顆粒を９０℃以上で乾燥させた後の、水分を除いた量である。

[0020] 本発明の歯磨剤中に存在する配合後顆粒中の珪酸ナトリウム（固形分）及びコロイダルシリカから選ばれる１種又は２種である成分（Ｂ）の含有量は、顆粒の乾燥状態及び水中での適度な崩壊強度、歯磨剤中での安定性の観点や、徐々に崩壊する挙動を実現する観点から、配合後顆粒中に、乾燥状態で好ましくは１質量％以上であり、より好ましくは２質量％以上であり、さらに好ましくは５質量％以上であり、またさらに好ましくは１０質量％以上である。本発明の歯磨剤中に存在する配合後顆粒中の珪酸ナトリウムの含有量は、収率を高める観点から、配合後顆粒中に、好ましくは３０質量％以下であり、より好ましくは２０質量％以下であり、さらに好ましくは１８質量％以下である。また、本発明の歯磨剤中に存在する配合後顆粒中の珪酸ナトリウムの含有量は、好ましくは１～３０質量％であり、より好ましくは２～２０質量％であり、さらに好ましくは５～１８質量％であり、さらに好ましくは１０～１８質量％である。

[0021] 本発明の歯磨剤中に存在する配合後顆粒において、水不溶性粉末材料（Ａ）に対する無機結合剤（Ｂ）の質量比（無機結合剤（Ｂ）／水不溶性粉末材料（Ａ））は、水不溶性粉末材料を顆粒化し、適度な崩壊強度とする観点、及び徐々に崩壊する挙動を実現する観点から、好ましくは０．０２以上であり、より好ましくは０．０５以上であり、さらに好ましくは０．０８以上である。また粗大粒子を減少させて、適度な崩壊強度とする観点から、かかる

質量比は、好ましくは０．５以下であり、より好ましくは０．３以下であり、さらに好ましくは０．１８以下である。そして、かかる質量比は、好ましくは０．０２～０．５であり、より好ましくは０．０５～０．３であり、さらに好ましくは０．０８～０．１８である。なお、上記成分（Ｂ）に珪酸ナトリウムを含む場合の含有量は、固形分換算値である。

[0022] 本発明の歯磨剤中に存在する配合後顆粒は、歯垢形成抑制効果を付与する観点、及び水溶性珪酸塩又はコロイダルシリカによって形成されるネットワーク構造を強化して徐々に崩壊する物性を向上する観点から、さらに珪酸カルシウム、酸化マグネシウム、酸化チタン及び酸化亜鉛から選ばれる１種又は２種以上の結合助剤（Ｃ）を含有することが好ましく、かかる成分（Ｃ）として、少なくとも酸化亜鉛を含むことがより好ましく、酸化亜鉛と他の結合助剤を含むことがさらに好ましい。

[0023] 成分（Ｃ）の含有量は、歯垢形成抑制効果と徐々に崩壊する物性を向上する観点から、配合後顆粒中に、乾燥状態で好ましくは０．２質量％以上であり、より好ましくは０．５質量％以上であり、さらに好ましくは０．８質量％以上である。また、成分（Ｃ）の含有量は、崩壊強度が過剰に高くなることを抑制する観点、配合後顆粒を配合した歯磨剤の泡立ちや泡質を向上する観点、及び金属味を抑制する観点から、配合後顆粒中に、乾燥状態で好ましくは５質量％以下であり、より好ましくは３質量％以下であり、さらに好ましくは２質量％以下である。また、成分（Ｃ）の含有量は、配合後顆粒中に、乾燥状態で好ましくは０．２～５質量％であり、より好ましくは０．５～３質量％であり、さらに好ましくは０．８～２質量％である。

[0024] 配合後顆粒中における成分（Ｃ）と成分（Ｂ）の質量比（Ｃ／Ｂ）は、適度な崩壊強度を実現する観点、配合後顆粒が存在する歯磨剤の泡立ちや泡質を向上する観点、歯の表面の様々な大きさの凹部の清掃性能の観点から、好ましくは０．０２以上であり、より好ましくは０．０５以上であり、さらに好ましくは０．０８以上であり、好ましくは１以下であり、より好ましくは０．５以下であり、さらに好ましくは０．３以下であり、さらに好ましくは

０．２以下である。また、配合後顆粒中における成分（Ｃ）と成分（Ｂ）の質量比（Ｃ／Ｂ）は、好ましくは０．０２～１であり、より好ましくは０．０５～０．５であり、さらに好ましくは０．０８～０．３であり、またさらに好ましくは０．０８～０．２である。

[0025] 本発明の歯磨剤中に存在する配合後顆粒は、本発明の効果を損なわない範囲内で、必要に応じて、上記成分以外に、有機繊維、薬用成分、着色剤等を含有することができる。

上記成分以外の他の成分は、１種単独で用いてもよく、２種以上組み合せて用いてもよい。

[0026] 本発明の歯磨剤中に存在する配合後顆粒は、特異な形状を有しており、かかる顆粒の投影面の面積（S_A）と、該投影面における最大差し渡し径（D_L）を直径とする外接円の面積（S_S）との比（S_A／S_S）の平均値は、０．５以上０．９以下である。本発明における配合後顆粒の投影面の面積は、精製水により１０質量％に希釈した歯磨剤の水溶液をＪＩＳＺ８８０１－１規格の１５０μｍの篩を用いて精製水により洗浄した後、篩上に残った顆粒を室温（２５℃）にて１日乾燥させた顆粒を用いて測定した値を意味する。配合後顆粒の投影面は、ＫＥＥＮＣＥ　ＶＨ－５５００（倍率１００倍）を用いて撮影した面を意味し、撮影したデジタル画像を解析ソフトウェア（ＷｉｎＲＯＯＦ（三谷商事（株））を用いて、顆粒の一投影面における面積（S_A）と、かかる投影面における最大差し渡し径（D_L）を直径とする外接円の面積（S_S）との比（S_A／S_S）を求め、さらに他の方向からの投影面、或いは他の配合後顆粒を用いた投影面を元に、S_A／S_Sの平均値を求める。このように、投影面において最大差し渡し径（D_L）を直径とする外接円の面積（S_S）と、投影面の面積（S_A）から求められるS_A／S_Sの平均値は、顆粒が球状であるほど１に近似した値となるところ、本発明の歯磨剤中に存在する配合後顆粒は、かかるS_A／S_Sの平均値がこのように投影面において最大差し渡し径（D_L）を直径とする外接円の面積（S_S）が０．５以上０．９以下であるため、球状の顆粒ではなく、表面に複数の凹凸が存在するいびつな形状で

ある特異な形状、いわゆる不定形の顆粒である。しかも、本発明の配合後顆粒は、配合前顆粒が砕けたり、部分的に欠けたりすることによって凸部が形成された適度な不定形を呈するため、口の中で異物感を感じさせない一方、不定形な形状によって徐々に崩壊していき、歯磨終了時には多くの顆粒が崩壊して歯磨き行為が終了した感触をも与えることができる。

[0027] 本発明の歯磨剤中に存在する配合後顆粒は、このような特異な形状を有することによって、口腔内においても歯ブラシ等で荷重を負荷した際、凸部に集中的に負荷がかかるので崩壊しやすく、しかもかかる凸部を起点として徐々に崩壊すると考えられる。これは、本発明の歯磨剤中に存在する配合後顆粒の一粒一粒が、一次粒子が凝集して中間粒子を形成し、これがさらに凝集して形成されてなるため、空隙が顆粒内に適度に散在することになり、荷重が負荷されるにつれて、表面に突出している中間粒子から崩れていくためと考えられる。そして、顆粒が最終的に崩壊するまでの間、最初に中間粒子に変化し、かかる中間粒子がさらに細かく砕けながら徐々に崩壊していくことになる。また、本発明の歯磨剤中に存在する配合後顆粒は、配合前顆粒を歯磨剤に配合した後、歯磨剤の製造時における撹拌によって得られた顆粒であることが好ましい。このように、製造時の撹拌後に得られた配合後顆粒が存在する本発明の歯磨剤を用いた使用場面では、歯ブラシの負荷によって配合後顆粒が一挙に崩壊することなく、ブラッシングの間中、顆粒が徐々に崩壊していくこととなり、これらが歯面に衝突しながら歯の周波条のような微細な凹部に侵入して歯ブラシからの荷重を効果的に伝達し、歯垢又は汚れ除去能を十分に発揮させることができ、歯の表面におけるつるつるとした感触、及び汚れ落ち感を向上させることができる。

[0028] 配合後顆粒の投影面の面積（S_A）と、該投影面における最大差し渡し径（D_L）を直径とする外接円の面積（S_S）との比（S_A/S_S）の平均値は、徐々に崩壊する挙動を確保する観点から、０．５以上であって、好ましくは０．６以上であり、より好ましくは０．６５以上であり、よりさらに好ましくは０．７以上である。配合後顆粒の投影面の面積（S_A）と、該投影面におけ

る最大差し渡し径（D_L）を直径とする外接円の面積（S_S）との比（S_A／S_S）の平均値は、適度な崩壊性を発現して柔らかいブリッスルを備えた歯ブラシであっても荷重を効果的に伝達する観点から、０．９以下であって、好ましくは０．８５以下であり、より好ましくは０．８２以下である。配合後顆粒の投影面の面積（S_A）と、該投影面における最大差し渡し径（D_L）を直径とする外接円の面積（S_S）との比（S_A／S_S）の平均値は、０．５以上０．９以下であって、好ましくは０．６～０．９であり、より好ましくは０．６５～０．８５であり、よりさらに好ましくは０．７５～０．８２である。なお、柔らかいブリッスルとしては、例えば、ブリッスルの毛先の断面積が徐々に小さくなるテーパーブリッスルが挙げられる。かかるテーパーブリッスルは、先端が細いために柔らかな感触であるとともに、歯と歯の隙間に毛先が入りやすい性質を有する。

[0029] 配合後顆粒の投影面における最大差し渡し径（D_L）と、最小差し渡し径（D_S）との比（D_L／D_S）の平均値は、不定形の顆粒となって徐々に崩壊する挙動を示す観点、及び柔らかいブリッスルを備える歯ブラシであっても荷重を効果的に伝達する観点から、好ましくは１．２以上であり、より好ましくは１．３以上であり、さらに好ましくは１．４以上である。配合後顆粒の投影面における最大差し渡し径（D_L）と、最小差し渡し径（D_S）との比（D_L／D_S）の平均値は、適度な崩壊性を発現して歯ブラシからの荷重を効果的に伝達する観点から、好ましくは１．８以下であり、より好ましくは１．７以下であり、さらに好ましくは１．６５以下である。また、配合後顆粒の投影面における最大差し渡し径（D_L）と、最小差し渡し径（D_S）との比（D_L／D_S）の平均値は、好ましくは１．２～１．８であり、より好ましくは１．３～１．７であり、さらに好ましくは１．４～１．６５である。

[0030] 本発明の歯磨剤中に存在する配合後顆粒は、また特異な粒度分布を有しており、かかる顆粒において、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定による粒度分布での次の顆粒（ａ）～（ｄ）：

（ａ）粒径が５０μｍ以上１００μｍ未満の顆粒

（ｂ）粒径が１００μｍ以上１５０μｍ未満の顆粒

（ｃ）粒径が１５０μｍ以上２００μｍ未満の顆粒

（ｄ）粒径が２００μｍ以上２５０μｍ未満の顆粒

のうち、顆粒（ｂ）の量と顆粒（ｃ）の量の体積比（ｂ／ｃ）が０．７以上１．２以下であり、顆粒（ｄ）と顆粒（ｃ）の体積比（ｄ／ｃ）が０．２以上１以下であり、顆粒（ｂ）の量と顆粒（ｄ）の量の体積比（ｂ／ｄ）が１より大きく５以下であり、かつ顆粒（ｃ）の配合後顆粒中における含有量が１５体積％以上５５体積％以下である。

すなわち、顆粒（ａ）と顆粒（ｂ）との間でこれらの量の体積比（ｂ／ｃ）が上記範囲であることにより、顆粒（ｃ）に対して、顆粒（ｂ）が同程度の量で歯磨剤中の存在するのに対して、上記体積比（ｄ／ｃ）が上記範囲にあり、かつ顆粒（ｂ／ｄ）が１より大きく５以下であるため、顆粒（ｂ）は顆粒（ｄ）より多い量で存在する。従って、粒径１００μｍ以上２００μｍ未満の顆粒である（ｂ）及び（ｃ）が多量に存在し、粒径２００μｍ以上の顆粒（ｄ）が適度な量で存在するため、直径が約２００μｍの歯ブラシのブリッスルからの応力を伝達しやすい顆粒（ｄ）が適度に存在しつつ、歯ブラシのブリッスルでは入りこみにくい歯の表面の周波条のような微細な凹部に入りこみやすい顆粒（ｂ）及び顆粒（ｃ）が多く存在することとなる。これにより、ブラッシングによる歯ブラシの負荷が与えられるにつれて、これらの顆粒が絡み合いながら徐々に崩壊しつつ、歯の周波条のような微細な凹部に侵入しながら、歯ブラシからの顆粒を効果的に伝達して、歯垢又は汚れ除去性能を十分に発揮させることができ、歯の表面がなめらかでつるつるした感触や、汚れが落ちた感触を向上させることができると考えられる。

[0031] なお、本発明の歯磨剤中に存在する配合後顆粒とは、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定により求められる粒径が５０μｍ以上のものを意味する。また、本発明の歯磨剤中に存在する配合後顆粒は、上記のとおり不定形の顆粒であるが、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定により求められる粒径は、上記最大差し渡し径（D_L）と最小差し渡し径（D_S）との平均値にほぼ近似し

た値になると考えられる。

[0032] 本発明の歯磨剤中に存在する配合後顆粒において、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定による粒度分布での顆粒（ｂ）の量と顆粒（ｃ）の量の体積比（ｂ／ｃ）は、徐々に崩壊する挙動を示しつつ、微細な凹部に有効に侵入し、より好適には幅１５０μｍ以下の大きさの凹部に有効に侵入し、歯磨後の歯の表面が滑らかである感触を高める観点から、０．７以上であって、好ましくは０．７５以上であり、より好ましくは０．８以上である。本発明の歯磨剤中に存在する配合後顆粒において、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定による粒度分布での顆粒（ｂ）の量と顆粒（ｃ）の量の体積比（ｂ／ｃ）は、顆粒（ｂ）が顆粒（ｃ）とも絡み合いつつ徐々に崩壊して様々な形状を伴った顆粒を存在させる観点から、１．２以下であって、好ましくは１．１以下であり、より好ましくは１．０以下であり、さらに好ましくは０．９５以下である。また、本発明の歯磨剤中に存在する配合後顆粒において、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定による粒度分布での顆粒（ｂ）の量と顆粒（ｃ）の量の体積比（ｂ／ｃ）は、０．７以上１．２以下であって、好ましくは０．７５以上１．１以下であり、より好ましくは０．８以上１．０以下であり、よりさらに好ましくは０．８以上０．９５以下である。

[0033] 本発明の歯磨剤中に存在する配合後顆粒において、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定による粒度分布での顆粒（ｄ）の量と顆粒（ｃ）の量の体積比（ｄ／ｃ）は、歯ブラシのブリッスルの応力負荷を伝達しやすい顆粒（ｄ）が顆粒（ｂ）及び顆粒（ｃ）とも絡み合いつつ、徐々に崩壊して様々な形状を伴った顆粒を存在させる観点から、０．２以上であって、好ましくは０．２５以上であり、より好ましくは０．３以上である。本発明の歯磨剤中に存在する配合後顆粒において、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定による粒度分布での顆粒（ｄ）の量と顆粒（ｃ）の量の体積比（ｄ／ｃ）は、顆粒（ｄ）により顆粒（ｂ）及び顆粒（ｃ）が微細な凹部にも有効に侵入する観点から、１以下であって、好ましくは０．９以下であり、より好ましくは０．８５以下であり、さらに好ましくは０．８以下である。また、本発明の歯磨剤

中に存在する配合後顆粒において、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定による粒度分布での顆粒（ｄ）の量と顆粒（ｃ）の量の体積比（ｄ／ｃ）は、０．２以上１以下であって、好ましくは０．２５以上０．９以下であり、より好ましくは０．２５以上０．８５以下であり、さらに好ましくは０．３以上０．８以下である。

[0034] 本発明の歯磨剤中に存在する配合後顆粒において、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定による粒度分布での顆粒（ｂ）の量と顆粒（ｄ）の量の体積比（ｂ／ｄ）は、配合後顆粒の粒度分布が顆粒（ｃ）の含有量を中心に、歯の表面の歯ブラシのブリッスルが届きにくい微細な凹部に入りやすい顆粒（ｂ）を顆粒（ｄ）より多く含めて、歯の表面の微細な凹部の汚れ除去性能を向上する観点、及び配合後顆粒が存在する歯磨剤の泡立ちや泡質を向上する観点から、１より大きく、好ましくは１．１以上であり、より好ましくは１．２以上である。本発明の配合後顆粒において、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定による粒度分布での顆粒（ｂ）の量と顆粒（ｄ）の量の体積比（ｂ／ｄ）は、顆粒（ｄ）が歯ブラシのブリッスルの負荷を受けて、顆粒（ｃ）及び顆粒（ｂ）と絡み合いながら徐々に崩壊して様々な形状を伴った顆粒を存在させる観点から、５以下であって、好ましくは４以下であり、より好ましくは２．８以下である。また、本発明の歯磨剤中に存在する配合後顆粒において、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定による粒度分布での顆粒（ｂ）の量と顆粒（ｄ）の量の体積比（ｂ／ｄ）は、１より大きく５以下であって、好ましくは１．１～４であり、より好ましくは１．２～２．８である。

[0035] なお、本発明の歯磨剤中に存在する配合後顆粒、及び後述する配合前顆粒の粒度分布は、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定によるものであり、歯磨剤中に存在する配合後顆粒の場合には、歯磨き剤をイオン交換水により１０質量％に希釈した水溶液を用いて測定し、歯磨剤に配合するための配合前顆粒の場合には、イオン交換水により５質量％に希釈した水溶液を用いて測定する。より具体的には、配合後顆粒が存在する歯磨剤をイオン交換水により１０質量％に希釈した水溶液（又は配合前顆粒をイオン交換水により５質量

％に希釈した水溶液）を、ミキサー（ＲＯＴＡＲＹ　ＭＩＸＥＲ　ＮＰＣ−２０、ＮＩＳＳＩＮ社製）により、７５回転／分、水平方向回転、２時間の条件で顆粒を分散させる。次いで、配合後顆粒が存在する分散後の歯磨剤を希釈して得た水溶液（又は配合前顆粒を分散した水溶液）を、室温（２５℃）で１日保存する。かかる保存後の水溶液を、再度上記ミキサーにより１０分間分散させた後、当該水溶液を用いて、レーザ回折／散乱式粒度分布測定装置（Partica LA-950V2、ＨＯＲＩＢＡ社製）にて、屈折率：１．５８、循環速度（目盛：５）、撹拌速度（目盛：５）の条件で測定する。

[0036] 本発明の歯磨剤中に存在する配合後顆粒において、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定による粒度分布での顆粒（ｃ）の量は、配合後顆粒中に１５体積％以上５５体積％以下である。顆粒（ｃ）の量は、歯の表面における幅１５０μｍ以下の大きさの凹部の汚れ除去性能の観点、及び歯ブラシによるブラッシング時に他の顆粒と絡み合いながら歯の表面の幅２００μｍ未満の大きさの微細な凹部の除去性能の観点から、配合後顆粒中に１５体積％以上であって、好ましくは２０体積％以上であり、より好ましくは２３体積％以上であり、５５体積％以下であって、好ましくは５０体積％以下であり、より好ましくは４５体積％以下であり、さらに好ましくは４０体積％以下である。また、顆粒（ｃ）のの量は、配合後顆粒中に１５体積％以上５５体積％以下であって、好ましくは２０～５０体積％であり、より好ましくは２３～４５体積％であり、さらに好ましくは２３～４０体積％である。

[0037] 本発明の歯磨剤中に存在する配合後顆粒には、顆粒（ｃ）が顆粒の（ａ）～（ｄ）の中で最も多い量、又は顆粒（ｃ）と顆粒（ｂ）とがほぼ同程度に多い量で存在することにより、歯ブラシのブリッスルが届きにくい幅２００μｍ未満の大きさの凹部に侵入する顆粒が歯磨剤中に多く存在する。顆粒（ｂ）と顆粒（ｃ）の合計量は、歯ブラシのブリッスルが届きにくい微細な凹部における高い汚れ除去性能の観点から、配合後顆粒中に、好ましくは３０体積％以上であり、より好ましくは３５体積％以上であり、さらに好ましくは４０体積％以上であり、よりさらに好ましくは５０体積％以上である。顆

粒（ｂ）と顆粒（ｃ）の合計量は、歯ブラシのブリッスルによる応力を顆粒（ａ）～（ｃ）にも十分に伝達し、柔らかなブリッスルを備える歯ブラシを用いた場合にも、幅２００μｍ未満の大きさの凹部だけでなく、幅１００μｍ以下の大きさの微細な凹部に至るまで、効果的に高い汚れ除去性能を発揮する観点から、配合後顆粒中に、好ましくは８５体積％以下であり、より好ましくは８０体積％以下であり、さらに好ましくは７５体積％以下である。また、顆粒（ｂ）と顆粒（ｃ）の合計量は、配合後顆粒中に、好ましくは３０～８５体積％であり、より好ましくは３５～８０体積％であり、さらに好ましくは４０～８０体積％であり、またさらに好ましくは５０～７５体積％である。

[0038] 本発明の歯磨剤中に存在する配合後顆粒において、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定による粒度分布での、顆粒（ａ）及び顆粒（ｂ）の合計量と、顆粒（ｃ）及び顆粒（ｄ）の合計量との体積比（（ａ＋ｂ）／（ｃ＋ｄ））は、柔らかいブリッスルを備える歯ブラシであっても、歯ブラシによるブラッシング応力を小さな２００μｍ以下の顆粒に伝達しつつ、幅２００μｍ以下の大きさの歯の表面の凹部に配合後顆粒を効果的に侵入させる観点、及び配合後顆粒が存在する歯磨剤の泡立ちや泡質を向上する観点から、好ましくは０．５以上であり、より好ましくは０．６以上であり、さらに好ましくは０．６５以上であり、好ましくは１以下であり、より好ましくは０．９以下であり、さらに好ましくは０．８５以下である。また、顆粒（ａ）及び顆粒（ｂ）の合計量と、顆粒（ｃ）及び顆粒（ｄ）の合計量との体積比（（ａ＋ｂ）／（ｃ＋ｄ））は、好ましくは０．５～１であり、より好ましくは０．６～０．９であり、さらに好ましくは０．６５～０．８５である。

[0039] 本発明の配合後顆粒は、さらにレーザ回折／散乱式粒子径分布測定による粒度分布での粒径２５０μｍ以上３５０μｍ未満の顆粒（ｅ）が存在していてもよい。かかる配合後顆粒中の、顆粒（ａ）及び顆粒（ｂ）の合計量と顆粒（ｅ）の量との体積比（（ａ＋ｂ）／ｅ）は、顆粒（ａ）～（ｄ）による清掃性能を向上する観点から、１より大きいことが好ましく、より好ましく

は１．１以上であり、さらに好ましくは１．２以上であり、よりさらに好ましくは１．３以上であり、好ましくは２０以下であり、より好ましくは１８以下である。また、顆粒（ａ）及び顆粒（ｂ）の合計量と顆粒（ｅ）の量との体積比（（ａ＋ｂ）／ｅ）は、好ましくは１より大きく２０以下であり、より好ましくは１．１～２０であり、さらに好ましくは１．２～１８であり、よりさらに好ましくは１．３～１８である。

[0040] 本発明の歯磨剤中に存在する配合後顆粒において、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定による粒度分布での顆粒（ａ）の量は、顆粒（ａ）よりも粒径の大きな顆粒間に介在することで徐々に崩壊する挙動を確保する観点、配合後顆粒が歯の表面の微細な凹部に多量に侵入させて歯垢除去性能を向上する観点から、配合後顆粒中に、好ましくは３体積％以上であり、より好ましくは５体積％以上であり、泡質、及び泡立ちを向上する観点から、さらに好ましくは７体積％以上であり、顆粒（ｂ）や顆粒（ｃ）との絡み合い微細な凹部への顆粒の侵入を促進する観点から、好ましくは１５体積％以下であり、より好ましくは１２体積％以下であり、さらに好ましくは１０体積％以下である。また、本発明の歯磨剤中に存在する配合後顆粒における、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定による粒度分布での顆粒（ａ）の量は、配合後顆粒中に、好ましくは３～１５体積％であり、より好ましくは５～１２体積％であり、さらに好ましくは７～１０体積％である。

[0041] 本発明の歯磨剤中に存在する配合後顆粒において、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定による粒度分布での顆粒（ｂ）の量は、顆粒（ａ）とも良好に絡み合いながら、顆粒（ｂ）よりも粒径の大きな顆粒間に介在することで徐々に崩壊する挙動を確保する観点から、配合後顆粒中に、好ましくは１２体積％以上であり、より好ましくは１５体積％以上であり、さらに好ましくは２０体積％以上であり、好ましくは５０体積％以下であり、より好ましくは４０体積％以下であり、さらに好ましくは３５体積％以下である。

[0042] 本発明の歯磨剤中に存在する配合後顆粒において、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定による粒度分布での顆粒（ｄ）の量は、歯ブラシのブリッスル

の応力を顆粒（ａ）～顆粒（ｃ）に伝達しながら、これらの顆粒と良好に絡み合うことで徐々に崩壊する挙動を確保する観点から、配合後顆粒中に、好ましくは５体積％以上であり、より好ましくは１０体積％以上であり、さらに好ましくは１２体積％以上であり、好ましくは２５体積％以下であり、より好ましくは２２体積％以下であり、さらに好ましくは２０体積％以下である。

[0043] また、本発明の歯磨剤中に存在する配合後顆粒において、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定による粒度分布での顆粒（ｅ）の量は、顆粒（ａ）～（ｄ）による清掃性能を向上する観点から、配合後顆粒中に、好ましくは０体積％より多く、より好ましくは１体積％以上であり、さらに好ましくは２体積％以上であり、好ましくは２５体積％以下であり、より好ましくは２０体積％以下であり、さらに好ましくは１８体積％以下である。

[0044] 本発明の歯磨剤中に存在する配合後顆粒において、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定による粒度分布での、粒径が３５０μｍ以上の顆粒の量は、配合後顆粒中に、好ましくは０体積％であるか、又は０体積％より多く３５体積％以下であり、より好ましくは１５体積％以下であり、さらに好ましくは１０体積％以下であり、よりさらに好ましくは５体積％以下である。本発明の歯磨剤中に存在する配合後顆粒を得るための配合前顆粒において、粒径が３５０μｍ以上の顆粒の量は、配合前顆粒中に、好ましくは１０体積％以上であり、より好ましくは１５体積％以上であり、さらに好ましくは２０体積％以上であり、好ましくは３５体積％以下である。本発明の歯磨剤中に存在する配合後顆粒は、歯磨剤に顆粒を配合した後の混合工程において、顆粒の一部が欠けたり顆粒が砕けたりすることによって、粒度分布が変化することが好ましく、かかる混合工程の後に歯磨剤中に存在することとなるかかる配合後顆粒であれば、歯磨剤を用いた際に、口腔内に良好に顆粒を触知できる感触をもたらしながら、歯ブラシを用いたブラッシングによって崩壊し、歯の表面の微細な凹部にまで侵入しやすくなると考えられる。

[0045] 本発明の歯磨剤中に存在する配合後顆粒の平均粒子径ｒ（μｍ）は、十分

な研磨力を有する観点から、好ましくは７５μｍ以上であり、より好ましくは１００μｍ以上であり、さらに好ましくは１２５μｍ以上であって、口腔中での異物感を抑制する観点から、好ましくは２５０μｍ以下であり、より好ましくは２２０μｍ以下であり、さらに好ましくは２１０μｍ以下であり、よりさらに好ましくは１８０μｍ以下である。そして、本発明の歯磨剤中に存在する配合後顆粒の平均粒子径ｒ（μｍ）は、好ましくは７５～２５０μｍであり、より好ましくは１００～２２０μｍであり、さらに好ましくは１２５～２１０μｍであり、よりさらに好ましくは１２５～１８０μｍである。

なお、配合後顆粒の平均粒子径ｒは、体積平均粒径であって、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定による粒径が５０μｍ以上の顆粒における粒度分布でのメジアン径である。

[0046] 本発明の歯磨剤中に存在する、特異な形状或いは特異な粒度分布を有する上記配合後顆粒の崩壊強度は、１ｇｆ／個以上２０ｇｆ／個以下である。かかる崩壊強度を有することにより、歯ブラシ等で荷重を負荷した際に不定形な形状によって徐々に崩壊していきながら、口の中で異物感を感じさせることがない上に、微細な凹部にまで顆粒が侵入して歯垢や着色汚れ等の汚れを十分に除去することができる。配合後顆粒の崩壊強度は、徐々に崩壊する挙動を示しながら汚れ除去性能を高める観点、配合後顆粒の特異な形状或いは特異な粒度分布との相互作用により、柔らかいブリッスルを備える歯ブラシであっても、配合後顆粒が歯ブラシの応力によって徐々に崩壊しながら微細な凹部にまで侵入する観点から、１ｇｆ／個以上であって、好ましくは２ｇｆ／個以上であり、より好ましくは３ｇｆ／個以上である。上記配合後顆粒の崩壊強度は、柔らかな歯ブラシ等を用いた際の低い荷重の負荷によっても適度な崩壊性を付与する観点、及び異物感を低減する観点から、２０ｇｆ／個以下であって、好ましくは１５ｇｆ／個以下であり、配合後顆粒が存在する歯磨剤の泡立ちや泡質を向上する観点から、より好ましくは１０ｇｆ／個以下であり、さらに好ましくは８ｇｆ／個以下である。また、上記顆粒の崩

壊強度は、１ｇｆ／個以上２０ｇｆ／個以下であって、好ましくは２～１５ｇｆ／個であり、より好ましくは３～１０ｇｆ／個であり、さらに好ましくは３～８ｇｆ／個である。

なお、本発明で用いる配合後顆粒の崩壊強度とは、湿潤状態で測定したときの値であって、歯磨剤中から１０個～２０個の配合後顆粒を取り出し、圧縮試験機（島津製作所、ＭＣＴＭ－５００）を用いて、粒径（１８０～２００μｍ）の顆粒を荷重速度１．５１ｇｆ／秒で圧縮して崩壊したときの荷重を顆粒ごとに測定し、求めた平均値である。なお、本発明で用いる配合後顆粒において、湿潤状態における崩壊強度と乾燥状態における崩壊強度とは同じ値である。

[0047] 本発明の歯磨剤中に存在する配合後顆粒は、必要に応じて成分（Ｂ）の無機結合剤を、水溶液（以下、「無機結合剤水溶液」という）とし、成分（Ａ）の水不溶性粉末材料と混合し、好ましくは成分（Ａ）に無機結合剤水溶液を添加して形成される顆粒を配合前顆粒として用い、これを歯磨剤に配合するとよい。これらを混合する際、さらに成分（Ｃ）の結合助剤を添加してもよい。

[0048] 成分（Ｂ）として珪酸ナトリウムを含む場合、かかる珪酸ナトリウムとして、珪酸ナトリウム水溶液を用いることができ、珪酸ナトリウム水溶液中における珪酸ナトリウム（固形分）の含有量は、顆粒の崩壊特性、顆粒の製造性の観点から、珪酸ナトリウム水溶液中に、好ましくは２０質量％以上であり、より好ましくは３０質量％以上であり、より好ましくは３５質量％以上であり、粗大粒子を抑制する観点から、好ましくは６５質量％以下であり、より好ましくは６０質量％である。なお、珪酸ナトリウム水溶液中の珪酸ナトリウム（固形分）は、実施例記載の方法により求めることができる。また、成分（Ｂ）として珪酸ナトリウムを含む場合、成分（Ａ）と無機結合剤水溶液との質量比（Ａ／無機結合剤水溶液）が概ね１０～１、好ましくは８～５の範囲で調製すると良好に顆粒化できるため、無機結合剤水溶液は、成分（Ｂ）の珪酸ナトリウムを含む無機結合剤を３倍量以下の水にて希釈して調

製するとよい。さらに、水で希釈せず成分（Ａ）の水不溶性粉末材料と混合し、好ましくは成分（Ａ）に無機結合剤水溶液を添加して配合前顆粒を形成させてもよい。かかる無機結合剤水溶液は、空隙を効果的に形成しながら凝集して顆粒を形成させる観点から、緩和な速度で成分（Ａ）の水不溶性粉末材料に添加するのが望ましい。

[0049] 具体的には、例えば、無機結合剤水溶液の添加速度は、当該水不溶性粉体材料（Ａ）１００質量部に対して、好ましくは３５質量部／分以下であり、より好ましくは２０質量部／分以下であり、さらに好ましくは１０質量部／分以下であり、好ましくは０．５質量部／分以上であり、より好ましくは０．８質量部／分以上であり、さらに好ましくは１質量部／分以上である。上記の範囲は、ＪＩＳ Ｋ１４０８に記載の珪酸ソーダ１号、２号又は３号を用いる場合に好適である。そして、前記無機結合剤水溶液の添加速度は、水不溶性粉体材料（Ａ）１００質量部に対して、好ましくは０．５～３５質量部／分であり、より好ましくは０．８～２０質量％であり、さらに好ましくは１～１０質量％である。

[0050] また、珪酸ナトリウム（固形分）の添加速度は、上記と同様の観点から、当該水不溶性粉体材料（Ａ）１００質量部に対して、好ましくは１９質量部／分以下であり、より好ましくは１１質量部／分以下であり、さらに好ましくは５．５質量部／分以下であり、好ましくは０．１質量部／分以上であり、より好ましくは０．２質量部／分以上であり、さらに好ましくは０．３質量部／分以上である。そして、前記珪酸ナトリウム（固形分）の添加速度は、水不溶性粉体材料１００質量部に対して、好ましくは０．１～１９質量部／分であり、より好ましくは０．２～１１質量％であり、さらに好ましくは０．３～５．５質量％である。

[0051] 上記のように、成分（Ａ）に成分（Ｂ）の水溶液（無機結合剤水溶液）、必要に応じて成分（Ｃ）を添加して、配合後顆粒を得るための配合前顆粒を形成させるには、転動造粒法によって製造することが好ましい。転動造粒法によって製造された配合前顆粒を歯磨剤に配合することにより、従来より汎

用されている噴霧造粒法によって得られる球形の顆粒ではなく、本発明で用いる特異な形状を有する顆粒を得ることが可能となり、また、粒度分布が広範囲にわたりブロードである配合前顆粒が得られることで、本発明で用いる特異な粒度分布を有する顆粒を得ることが可能となり、また、顆粒内により多くの空隙を散在させることが可能となり、上述した特性を有する徐々に崩壊する挙動を示す配合後顆粒を得ることができる。

[0052] また、上記のような転動造粒法により、配合後顆粒を得るための配合前顆粒を製造するには、容器回転型造粒機を用いるのが好ましい。かかる容器回転型造粒機としては、ドラム型造粒機及びパン型造粒機が挙げられる。ドラム型造粒機としては、ドラム状の円筒が回転して処理を行うものであれば特に限定されない。水平又はわずかに傾斜させたドラム型造粒機の他に円錐ドラム型造粒機、多段円錐ドラム造粒機等も使用可能である。これらの装置は、バッチ式、連続式いずれの方式でもよい。

[0053] またさらに、上記のように、緩和な速度で無機結合剤水溶液を成分（Ａ）の水不溶性粉末材料に添加するには、多流体ノズルを用いるのが好ましい。なお、多流体ノズルとは、液体と微粒化用気体（エアー、窒素等）を独立の流路を通してノズル先端部近傍まで流通させて混合・微粒化するノズルであり、具体的には、二流体ノズル、三流体ノズル、四流体ノズル等を挙げることができる。

[0054] 多流体ノズルを用いて無機結合剤水溶液を供給する際の無機結合剤水溶液の温度は、添加時の安定性の観点から、好ましくは５℃以上であり、より好ましくは１０℃以上であり、好ましくは５０℃以下であり、より好ましくは３０℃以下である。そして、無機結合剤水溶液を多流体ノズルを用いて供給する際の無機結合剤水溶液の温度は、５～５０℃が好ましく、１０～３０℃がより好ましい。

[0055] なお、成分（Ｃ）の結合助剤を用いる場合、かかる成分（Ｃ）を成分（Ａ）と共に配合することが好ましい。具体的には、成分（Ｃ）を配合する場合における配合前顆粒を得る製造工程は、好ましくは成分（Ａ）の水不溶性粉

末材料と成分（Ｃ）の結合助剤とを容器回転型造粒機を用いて混合する工程を備え、さらに、多流体ノズルを用いて成分（Ａ）と成分（Ｃ）と（好ましくは成分（Ａ）と成分（Ｃ）との混合物）に、成分（Ｂ）として無機結合剤水溶液を供給する工程を備えるのがより好ましい。

[0056] 得られた配合後顆粒を得るための配合前顆粒は、配合後顆粒における安定性を確保する観点から、さらに乾燥することが好ましい。かかる乾燥としては、具体的には、棚乾燥、流動層乾燥、減圧乾燥、マイクロ波乾燥等が挙げられる。なかでも、設備的な観点から、棚乾燥、流動層乾燥が好ましい。

[0057] 乾燥温度は、熱負荷の観点から、好ましくは６０℃以上であり、より好ましくは７０℃以上であり、さらに好ましくは８０℃以上である。また、好ましくは２００℃以下であり、より好ましくは１５０℃以下であり、さらに好ましくは１１０℃であり、またさらに好ましくは９０℃以下である。そして、乾燥温度は、好ましくは６０～２００℃であり、より好ましくは７０～１５０℃であり、さらに好ましくは８０～１１０℃であり、またさらに好ましくは８０～９０℃である。

乾燥時間は、好ましくは１０分以上であり、より好ましくは２０分以上であり、さらに好ましくは３０分以上であり、好ましくは２４時間以下であり、より好ましくは２０時間以下であり、さらに好ましくは５時間以下である。そして、乾燥時間は、好ましくは１０分～２４時間であり、より好ましくは２０分～２０時間であり、さらに好ましくは３０分～５時間である。

[0058] 本発明の歯磨剤中に存在する配合後の顆粒を得るための配合前顆粒において、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定による粒度分布での次の顆粒（ｂ’）～（ｅ－１’）：

（ｂ’）粒径が１００μｍ以上１５０μｍ未満の顆粒

（ｃ’）粒径が１５０μｍ以上２００μｍ未満の顆粒

（ｄ’）粒径が２００μｍ以上２５０μｍ未満の顆粒

（ｅ－１’）粒径が２５０μｍ以上３００μｍ未満の顆粒

のうち、顆粒（ｂ’）の量と顆粒（ｃ’）の量の体積比（ｂ’／ｃ’）は、

好ましくは０．６以上１．２５以下であり、顆粒（ｄ’）の量と顆粒（ｃ’）の量の体積比（ｄ’／ｃ’）は、好ましくは０．７以上１．２以下であり、顆粒（ｅ－１’）の量と顆粒（ｃ’）の量の体積比（ｅ－１’／ｃ’）は、好ましくは０．４以上１．１以下である。すなわち、配合前顆粒において、粒径が１００μｍ以上３００μｍ未満の範囲の顆粒が概ね同程度の量で存在するブロードなピークを有することになり、これを配合することによって、上記のような特異な形状或いは特異な粒度分布を有する配合後顆粒を歯磨剤中に存在させることができる。

[0059] なお、配合前顆粒とは、本発明の歯磨剤中に存在する配合後顆粒を得るための、歯磨剤に配合する前の顆粒であって、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定により求められる粒径が５０μｍ以上のものを意味する。また、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定により求められる粒径は、上記最大差し渡し径（D_L’）と最小差し渡し径（D_S’）との平均値にほぼ近似した値になると考えられる。

[0060] 配合前顆粒において、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定による粒度分布での顆粒（ｂ’）の量と顆粒（ｃ’）の量の体積比（ｂ’／ｃ’）は、配合後顆粒における顆粒（ｂ）の量と顆粒（ｃ）の量の体積比（ｂ／ｃ）を所望の値とする観点から、好ましくは０．６以上であって、より好ましくは０．７５以上であり、さらに好ましくは０．８以上である。配合前顆粒において、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定による粒度分布での顆粒（ｂ’）の量と顆粒（ｃ’）の量の体積比（ｂ’／ｃ’）は、配合後顆粒に徐々に崩壊する挙動を有効に付与する観点から、好ましくは１．２５以下であって、より好ましくは１．１５以下であり、さらに好ましくは１．０５以下である。また、配合前顆粒において、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定による粒度分布での顆粒（ｂ’）の量と顆粒（ｃ’）の量の体積比（ｂ’／ｃ’）は、好ましくは０．６以上１．２５以下であって、より好ましくは０．７５～１．１５であり、さらに好ましくは０．８～１．０５である。

[0061] 配合前顆粒において、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定による粒度分布

での顆粒（ｄ’）の量と顆粒（ｃ’）の量の体積比（ｄ’／ｃ’）は、配合後顆粒における顆粒（ｄ）の量と顆粒（ｃ）の量の体積比（ｄ／ｃ）を所望の値とする観点から、好ましくは０．７以上であって、より好ましくは０．８以上であり、さらに好ましくは０．８５以上である。配合前顆粒において、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定による粒度分布での顆粒（ｄ’）の量と顆粒（ｃ’）の量の体積比（ｄ’／ｃ’）は、配合後顆粒に徐々に崩壊する挙動を有効に付与する観点から、好ましくは１．２以下であって、より好ましくは１．１５以下であり、さらに好ましくは１．０５以下である。また、配合前顆粒において、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定による粒度分布での顆粒（ｄ’）の量と顆粒（ｃ’）の量の体積比（ｄ’／ｃ’）は、好ましくは０．７以上１．２以下であって、より好ましくは０．８～１．１５であり、さらに好ましくは０．８５～１．０５である。

[0062] 配合前顆粒において、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定による粒度分布での、顆粒（ｅ－１’）の量と顆粒（ｃ’）の量の体積比（ｅ－１’／ｃ’）は、徐々に崩壊する挙動を有する配合後顆粒を容易に得る観点から、好ましくは０．４以上であって、より好ましくは０．５以上であり、さらに好ましくは０．６以上であり、よりさらに好ましくは０．７以上である。配合前顆粒において、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定による粒度分布での顆粒（ｅ－１’）の量と顆粒（ｃ’）の量の体積比（ｅ－１’／ｃ’）は、配合後顆粒に徐々に崩壊する挙動を有効に付与する観点から、好ましくは１．１以下であって、より好ましくは１以下である。また、配合前顆粒において、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定による粒度分布での顆粒（ｅ－１’）の量と顆粒（ｃ’）の量の体積比（ｅ－１’／ｃ’）は、好ましくは０．４以上１．１以下であって、より好ましくは０．５～１．１であり、さらに好ましくは０．６～１であり、さらに好ましくは０．７～１である。

[0063] また、配合前顆粒において、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定による粒度分布での、（ａ’）粒径が５０μｍ以上１００μｍ未満の顆粒（顆粒（ａ’））の量と顆粒（ｃ’）の量の体積比（ａ’／ｃ’）は、徐々に崩壊する

挙動を有する配合後顆粒を容易に得る観点から、好ましくは０．２以上であり、より好ましくは０．３以上である。配合前顆粒において、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定による粒度分布での、（ａ’）粒径が５０μｍ以上１００μｍ未満の顆粒（顆粒（ａ’））の量と顆粒（ｃ’）の量の体積比（ａ’／ｃ’）は、徐々に崩壊する挙動を有し、微細な凹部にも有効に侵入し得る配合後顆粒を得る観点から、好ましくは１．２以下であり、より好ましくは１以下である。また、配合前顆粒において、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定による粒度分布での、（ａ’）粒径が５０μｍ以上１５０μｍ未満の顆粒（顆粒（ａ’））の量と顆粒（ｂ’）の量の体積比（ａ’／ｂ’）は、好ましくは０．２～１．２であり、より好ましくは０．３～１である。

[0064] 配合前顆粒において、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定による粒度分布での顆粒（ａ’）の量は、配合後顆粒において顆粒（ａ）や顆粒（ｂ）を良好に絡み合わせ、徐々に崩壊する挙動を確保する観点から、配合前顆粒中に、好ましくは３～２０体積％であり、より好ましくは５～１８体積％であり、さらに好ましくは７～１５体積％である。

[0065] 配合前顆粒において、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定による粒度分布での顆粒（ｃ’）の量は、配合後顆粒において顆粒（ｃ）を所望の量で存在させる観点、及び顆粒（ａ）や顆粒（ｂ）を良好に絡み合わせ、徐々に崩壊する挙動を確保する観点から、配合前顆粒中に、好ましくは５～３０体積％であり、より好ましくは８～２５体積％であり、さらに好ましくは１０～２０体積％である。

[0066] さらに、配合前顆粒において、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定による粒度分布での、（ｅ－２’）粒径が３００μｍ以上５５０μｍ未満の顆粒（顆粒（ｅ－２’））の量と顆粒（ｂ）の量の体積比（ｅ－２’／ｂ’）は、徐々に崩壊する挙動を有する配合後顆粒を容易に得る観点から、好ましくは０．３以上であり、より好ましくは０．４以上である。配合前顆粒において、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定による粒度分布での顆粒（ｅ－２’）の量と顆粒（ｂ’）の量の体積比（ｅ－２’／ｂ’）は、徐々に崩壊する挙

動を有し、微細な凹部にも有効に侵入し得る配合後顆粒を得る観点から、好ましくは１以下であり、より好ましくは０．９５以下である。また、配合前顆粒において、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定による粒度分布での顆粒（ｅ－２’）の量と顆粒（ｂ’）の量の体積比（ｅ－２’／ｂ’）は、好ましくは０．３～１であり、より好ましくは０．４～０．９５である。

[0067] 配合前顆粒において、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定による粒度分布での顆粒（ｅ－２’）の量は、配合後顆粒において顆粒（ａ）や顆粒（ｂ）を良好に絡み合わせ、徐々に崩壊する挙動を確保する観点から、配合前顆粒中に、好ましくは２～１５体積％であり、より好ましくは５～１２体積％であり、さらに好ましくは７～１２体積％である。

[0068] なお、配合前顆粒において、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定による粒度分布での、粒径が３５０μｍ以上の顆粒の量は、配合前顆粒中に、好ましくは５～５０体積％であり、より好ましくは１０～４５体積％であり、さらに好ましくは１５～４２体積％である。

[0069] 配合前顆粒の平均粒子径ｒ’（μｍ）は、十分な研磨力を有する観点から、好ましくは５０μｍ以上であり、より好ましくは７５μｍ以上であり、さらに好ましくは１００μｍ以上であって、口腔中での異物感を抑制する観点から、好ましくは５００μｍ以下であり、より好ましくは４５０μｍ以下であり、さらに好ましくは４００μｍ以下である。そして、配合前顆粒の平均粒子径ｒ’（μｍ）は、好ましくは５０～５００μｍであり、より好ましくは７５～４５０μｍであり、さらに好ましくは１００～４００μｍである。

なお、配合前顆粒の平均粒子径ｒ’は、体積平均粒径であって、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定による粒径が５０μｍ以上の顆粒における粒度分布でのメジアン径である。

[0070] 配合前顆粒の崩壊強度は、本発明の歯磨剤中に存在する配合後顆粒において、徐々に崩壊する挙動及び高い汚れ除去性能を確保する観点から、好ましくは１ｇｆ／個以上であり、より好ましくは２ｇｆ／個以上であり、さらに好ましくは３ｇｆ／個以上である。上記配合前顆粒の崩壊強度は、本発明の

歯磨剤中に存在する配合後顆粒において柔らかな歯ブラシ等を用いた際の低い荷重の負荷によっても適度な崩壊性を付与する観点、及び異物感を低減する観点から、好ましくは２０ｇｆ／個以下であり、より好ましくは１５ｇｆ／個以下であり、さらに好ましくは１０ｇｆ／個以下であり、さらに好ましくは８ｇｆ／個以下である。また、上記顆粒の崩壊強度は、好ましくは１ｇｆ／個以上２０ｇｆ／個以下であって、好ましくは２～１５ｇｆ／個であり、より好ましくは３～１０ｇｆ／個であり、さらに好ましくは３～８ｇｆ／個である。

なお、本発明で用いる配合前顆粒の崩壊強度とは、湿潤状態で測定したときの値であって、配合後顆粒の崩壊強度と同様の方法により求められる。また、配合前顆粒において、湿潤状態における崩壊強度と乾燥状態における崩壊強度とは同じ値である。

[0071] 配合前顆粒における投影面の面積（S_A’）と、該投影面における最大差し渡し径（D_L’）を直径とする外接円の面積（S_S’）との比（S_A’／S_S’）の平均値は、配合前顆粒により得られる配合後顆粒に徐々に崩壊する挙動を付与する観点から、好ましくは０．５以上であり、より好ましくは０．６以上であり、さらに好ましくは０．６５以上である。配合前顆粒における投影面の面積（S_A’）と、該投影面における最大差し渡し径（D_L’）を直径とする外接円の面積（S_S’）との比（S_A’／S_S’）の平均値は、配合前顆粒により得られる配合後顆粒に適度な崩壊性を発現して歯ブラシからの荷重を効果的に伝達する観点から、好ましくは０．９以下であり、より好ましくは０．８５以下である。なお、配合前顆粒における投影面の面積（S_A’）、最大差し渡し径（D_L’）、これを直径とする外接円の面積（S_S’）、及び比（S_A’／S_S’）の平均値は、いずれも上記配合後顆粒と同様の方法により求められる値である。

[0072] 配合前顆粒の投影面における最大差し渡し径（D_L’）と、最小差し渡し径（D_S’）との比（D_L’／D_S’）の平均値は、配合前顆粒により、不定形となって徐々に崩壊する挙動を示す配合後顆粒を得る観点から、好ましくは１

．２以上であり、より好ましくは１．３以上であり、さらに好ましくは１．５以上である。配合前顆粒の投影面における最大差し渡し径（D_L’）と、最小差し渡し径（D_S’）との比（D_L’／D_S’）の平均値は、配合前顆粒により得られる配合後顆粒が適度な崩壊性を発現して歯ブラシからの荷重を効果的に伝達する観点から、好ましくは２以下であり、より好ましくは１．８以下であり、さらに好ましくは１．７５以下である。また、配合前顆粒の投影面における最大差し渡し径（D_L’）と、最小差し渡し径（D_S’）との比（D_L’／D_S’）の平均値は、好ましくは１．２～２であり、より好ましくは１．３～１．８であり、さらに好ましくは１．５～１．７５である。

[0073] 上記配合前顆粒を用いることにより得られる、本発明の歯磨剤中に存在する配合後顆粒の量は、かかる顆粒の崩壊挙動を十分に発揮させて歯垢又は汚れ除去効果を高めるとともに使用感を向上させる観点から、本発明の歯磨剤中に、好ましくは１質量％以上であり、より好ましくは３質量％以上であり、さらに好ましくは５質量％以上である。本発明の歯磨剤中に存在する配合後顆粒の量は、異物感を感じることなく、また歯のエナメル質を傷つけることなく歯垢または汚れ除去効果を発揮させる観点から、本発明の歯磨剤中に、好ましくは５０質量％以下であり、より好ましくは３０質量％以下であり、さらに好ましくは２５質量％以下であり、よりさらに好ましくは２０質量％以下である。また、本発明の歯磨剤中に存在する配合後顆粒の量は、本発明の歯磨剤中に、好ましくは１～５０質量％であり、より好ましくは３～３０質量％であり、さらに好ましくは５～２５質量％であり、よりさらに好ましくは５～２０質量％である。

[0074] 本発明の歯磨剤中に存在する、上記のように特異な形状或いは特異な粒度分布を有する配合後顆粒を得るには、歯磨剤に後述する粘結剤を配合した後、配合前顆粒を歯磨剤に配合することが好ましい。さらに、歯磨剤に粘結剤を配合した後の工程において、上記配合前顆粒を歯磨剤に添加した後、かかる歯磨剤を撹拌する撹拌速度は、撹拌装置や撹拌時間にもよるが、１０ｒｐｍ以上で撹拌することが好ましく、撹拌速度２０ｒｐｍ以上で撹拌すること

がより好ましく、撹拌速度２５０ｒｐｍ以下で撹拌することが好ましく、また撹拌速度１０ｒｐｍ以上２５０ｒｐｍ以下で撹拌することが好ましく、撹拌速度２０ｒｐｍ以上２５０ｐｍ以下で撹拌することがより好ましい。かかる撹拌速度にて歯磨剤を撹拌するには、例えば、万能混合攪拌機（５ＸＤＭＶ-１０-ｒ、ダルトン社製）、パドルミクサー（ＴＫパドルミクサー２ＳＬ－１０、特殊機器（株））等、公知の攪拌機で撹拌することが可能であり、上記万能混合撹拌機を用いる場合は、自転の撹拌速度を４０～２３０ｒｐｍとすることが好ましく、９０～２００ｒｐｍとすることがさらに好ましいく、公転の撹拌速度を２０～１１０ｐｍとすることが好ましく、３５～７５ｒｐｍとすることがさらに好ましい。上記パドルミクサーを用いる場合は、パドル撹拌速度は１０～７０ｒｐｍが好ましく、タービンの撹拌速度は２０～９０ｒｐｍが好ましい。なお、歯磨剤の撹拌では、歯磨剤中の顆粒を分散化できればよく、撹拌速度が低速である場合は撹拌時間を長時間にすればよく、撹拌速度が高速である場合は撹拌時間を短時間にすればよい。かかる観点から、撹拌時間は、好ましくは５分～９０分であり、より好ましくは１０分～６０分である。

本発明の歯磨剤の製造方法において、配合前顆粒を添加した後、該歯磨剤を撹拌する工程を備えることが好ましい。かかる工程を備えることによって、ブロードな粒度分布を有する配合前顆粒が粒径１００～２００μｍの顆粒を多く含み、かつ粒度分布のピークの粒径よりも小さい粒径を多く含む粒度分布を有する配合後顆粒を得ることができる。

[0075] 本発明の歯磨剤は、上記成分（Ａ）及び成分（Ｂ）、必要に応じて成分（Ｃ）又は成分（Ｄ）を含有する顆粒が配合されてなり、歯磨剤中に存在する配合された後の顆粒（配合後顆粒）が特異な形状或いは特異な粒度分布を有し、徐々に崩壊する挙動を示すため、泡立ちの相乗効果によって高い清掃効果を確保する観点から、さらに界面活性剤を配合することが好ましい。これにより、良好な泡立ちをもたらし、かつ泡立ちが持続することが可能となり、歯と歯の隙間のような狭小な領域に至るまで歯垢又は汚れの除去作用を十

分に及ぼすことができ、本発明の歯磨剤を使用した後の口腔内において歯面につるつるとした感触を付与して使用感をも高めることができる。

[0076] 界面活性剤としては、アニオン性界面活性剤、ノニオン界面活性剤、両性イオン界面活性剤を用いることができる。かかるアニオン性界面活性剤としては、例えばラウリル硫酸ナトリウム、ミリスチル硫酸ナトリウムなどのアルキル硫酸塩；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などのＮ－アシルザルコシン酸塩；Ｎ－パルミトイルグルタミン酸ナトリウムなどのＮ－アシルグルタミン酸塩、Ｎ－メチル－Ｎ－アシルタウリンナトリウム、Ｎ－メチル－Ｎ－アシルアラニンナトリウム、α－オレフィンスルホン酸ナトリウム、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム等が挙げられる。かかるアニオン界面活性剤としては、良好な発泡性や使用感をもたらす観点から、アニオン界面活性剤が好ましく、さらにラウリル硫酸ナトリウム等のアルキル硫酸塩が好ましい。

[0077] 界面活性剤の配合量は、良好な泡立ちを確保して清掃効果や使用感を高めつつ、良好な香味をもたらす観点から、本発明の歯磨剤中に、好ましくは０．２質量％以上であり、より好ましくは０．３質量％以上であり、さらに好ましくは０．５質量％以上である。また、界面活性剤の配合量は、香味が損なわれるのを抑制する観点から、本発明の歯磨剤中に、好ましくは２．０質量％以下であり、より好ましくは１．７質量％以下であり、さらに好ましくは１．５質量％以下である。さらに、界面活性剤の配合量は、本発明の歯磨剤中に、好ましくは０．２～２．０質量％であり、より好ましくは０．３～１．７質量％であり、さらに好ましくは０．５～１．５質量％である。本発明の歯磨剤中の、上記配合後顆粒及び界面活性剤の質量比（配合後顆粒／界面活性剤）は、０．５～２５０が好ましく、さらに２～１００が好ましく、またさらに４～４０が好ましい。

[0078] アニオン界面活性剤の配合量は、泡立ちの良さや清掃効果や使用感を高めつつ、良好な香味をもたらす観点から、本発明の歯磨剤中に、好ましくは０．２質量％以上であり、より好ましくは０．３質量％以上であり、さらに好

ましくは０．５質量％以上である。また、アニオン界面活性剤の配合量は、香味が損なわれるのを抑制する観点から、本発明の歯磨剤中に、好ましくは２．５質量％以下であり、より好ましくは２．０質量％以下であり、さらに好ましくは１．７質量％である。さらに、アニオン界面活性剤の配合量は、本発明の歯磨剤中に、好ましくは０．２～２．５質量％であり、より好ましくは０．３～２．０質量％であり、さらに好ましくは０．５～１．７質量％である。アルキル硫酸塩の配合量は、泡立ちの良さや清掃効果や使用感を高めつつ、良好な香味をもたらす観点から、本発明の歯磨剤中に、好ましくは０．２質量％以上であり、より好ましくは０．３質量％以上であり、さらに好ましくは０．５質量％以上である。また、アルキル硫酸塩の配合量は、香味が損なわれるのを抑制する観点から、本発明の歯磨剤中に、好ましくは２．５質量％以下であり、より好ましくは２．０質量％以下であり、さらに好ましくは１．７質量％以下である。さらに、アルキル硫酸塩の配合量は、本発明の歯磨剤中に、好ましくは０．２～２．５質量％であり、より好ましくは０．３～２．０質量％であり、さらに好ましくは０．５～１．７質量％である。

[0079] 本発明の歯磨剤は、さらに粘結剤を配合することが好ましい。粘結剤としては、カルボキシメチルセルロースナトリウム、ポリアクリル酸ナトリウム、ヒドロキシエチルセルロース、モンモリロナイト、キサンタンガム、カラギーナン、アルギン酸ナトリウム、グアガム、ペクチン等が挙げられ、これらから選ばれる１種又は２種以上を用いてもよく、歯磨剤が練歯磨剤であることが好ましく、カルボキシメチルセルロースナトリウム、キサンガンガム、及びカラギーナンから選ばれる１種又は２種以上を配合することがさらに好ましい。本発明の歯磨剤における粘結剤の配合量は、上記成分を溶解・分散させながら口腔内で有効に拡散させ、徐々に崩壊する配合後顆粒による歯垢又は汚れ除去効果を有効に発揮させ、歯の表面におけるつるつるとした感触、及び汚れ落ち感を向上させることができ、界面活性剤との相乗効果により良好な泡立ちをもたらす観点、及び顆粒と界面活性剤との相乗効果により

歯磨中の良好な泡立ちを維持する観点から、本発明の歯磨剤中に、好ましくは０．１質量％以上であり、より好ましくは０．５質量％以上であり、さらに好ましくは０．７質量％以上であり、好ましくは３質量％以下であり、より好ましくは２質量％以下であり、さらに好ましくは１．８質量％以下である。また、本発明の歯磨剤における粘結剤の配合量は、本発明の歯磨剤中に、好ましくは０．１～３質量％であり、より好ましくは０．５～２質量％であり、さらに好ましくは０．７～１．８質量％である。本発明の歯磨剤中の、上記配合後顆粒及び粘結剤の質量比（配合後顆粒／粘結剤）は、上記成分を溶解・分散させながら口腔内で有効に拡散し、徐々に崩壊する配合後顆粒による歯垢又は汚れ除去効果を有効に発揮させ、歯の表面におけるつるつるとした感触、及び汚れ落ち感を向上させることができ、良好な泡立ちをもたらす観点から、好ましくは０．２～５００であり、さらに好ましくは１～６０であり、またさらに好ましくは２．５～３０である。

[0080] 本発明の歯磨剤は、保存安定性や口腔内での感触を向上する観点から、上記粘結剤に加え、さらに増粘性シリカを配合することが好ましい。増粘性シリカとは、吸油量２００～４００ｍＬ／１００ｇのシリカをいい、吸油量５０～１５０ｍＬ／１００ｇである研磨性シリカと相違する。ここで、吸油量とは、シリカが担持できる油量を示したものであり、測定方法はＪＩＳＫ５１０１－１３－２（２００４年制定）に基づく方法により、吸収される煮あまに油の量により特定する。本発明の歯磨剤における増粘性シリカの配合量は、本発明の歯磨剤中に、好ましくは１質量％以上であり、より好ましくは２質量％以上であり、さらに好ましくは３質量％以上であり、好ましくは１５質量％以下であり、より好ましくは１０質量％以下である。また、本発明の歯磨剤における増粘性シリカの配合量は、好ましくは１～１５質量％であり、より好ましくは２～１０質量％であり、さらに好ましくは３～１０質量％である。

[0081] 本発明の歯磨剤はさらに湿潤剤を配合してもよい。湿潤剤としては、ソルビトール、グリセリン、プロピレングリコール、１，３－ブチレングリコー

ル、エチレングリコール、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、ラクチトール、エリスリトール等から選ばれる１種又は２種以上が挙げられる。本発明の歯磨剤における湿潤剤の配合量は、上記成分を溶解・分散させながら口腔内で有効に拡散させて、徐々に崩壊する配合後顆粒による歯垢又は汚れ除去効果を有効に発揮させ、界面活性剤と相まって良好な泡立ちをもたらす観点から、本発明の歯磨剤中に、好ましくは５質量％以上であり、より好ましくは１０質量％以上であり、さらに好ましくは１５質量％以上であり、好ましくは６０質量％以下であり、より好ましくは５０質量％以下であり、さらに好ましくは４０質量％以下である。また、本発明の歯磨剤における湿潤剤の配合量は、本発明の歯磨剤中に、好ましくは５～６０質量％であり、より好ましくは１０～５０質量％であり、さらに好ましくは１５～４０質量％である。

[0082] 本発明の歯磨剤は、さらに水を配合してもよい。本発明の歯磨剤における水分量は、上記成分を溶解・分散させながら口腔内で有効に拡散させ、徐々に崩壊する顆粒による歯垢又は汚れ除去効果を有効に発揮させ、柔らかい歯ブラシ等によって負荷される低い荷重でも高い汚れ除去能を発揮でき、また界面活性剤と相まって良好な泡立ちをもたらす観点から、本発明の歯磨剤中に、好ましくは３質量％以上であり、より好ましくは５質量％以上であり、さらに好ましくは７質量％以上であり、好ましくは５０質量％以下であり、より好ましくは４５質量％以下であり、さらに好ましくは４０質量％以下である。また、本発明の歯磨剤における水分量は、良好な溶解性や分散性、及び歯垢または汚れ除去能をもたらす観点から、本発明の歯磨剤中に、好ましくは３～５０質量％であり、より好ましくは５～４５質量％であり、さらに好ましくは７～４０質量％である。なお、かかる水分量とは、配合した水分量及び配合した他の成分中の水分量の全てを合算した量であり、これらは各配合量から計算によって算出することもできるが、例えばカールフィッシャー水分計で測定することができる。カールフィッシャー水分計としては、例えば、微量水分測定装置（平沼産業（株））を用いることができる。この装

置では、歯磨剤を５ｇとり、無水メタノール２５ｇに懸濁させ、この懸濁液０．０２ｇを分取して測定される水分量を水の配合量とすることができる。本発明の歯磨剤中の、上記配合後顆粒及び水分量の比率（配合後顆粒／水分量）は、良好な溶解性や分散性、及び歯垢または汚れ除去能をもたらす観点から、０．０２～１５が好ましく、さらに０．１～６が好ましく、またさらに０．２～３が好ましい。

[0083] 本発明の歯磨剤は、ｐＨ調整剤を配合することが好ましい。かかるｐＨ調整剤としては、本発明の風味の改善、為害性を防止する観点から、リン酸及びその塩（リン酸水素２ナトリウム、リン酸２水素ナトリウム等のリン酸ナトリウム等）、クエン酸およびその塩、リンゴ酸およびその塩、グルコン酸およびその塩、マレイン酸およびその塩、アスパラギン酸およびその塩、グルコン酸およびその塩、コハク酸およびその塩、グルクロン酸およびその塩、フマル酸およびその塩、グルタミン酸およびその塩、アジピン酸およびその塩、塩酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられ、これらから選ばれる１種又は好ましくは２種以上を用いることができる。本発明の歯磨剤は、ｐＨ調整剤として、リン酸水素２ナトリウム、リン酸２水素ナトリウムから選ばれるリン酸及びその塩を含むことが好ましい。ｐＨ調整剤の配合量は、所望のｐＨとなる限り特に制限されないが、本発明の歯磨剤中に、好ましくは０．０１～５質量％であり、より好ましくは０．１～３質量％である。なお、本発明の歯磨剤のｐＨは、好ましくは７より大きく、より好ましくは７．５以上であり、さらに好ましくは７．８以上であり、好ましくは１１以下であり、より好ましくは１０以下であり、さらに好ましくは９．５以下である。ここで、本発明の歯磨剤のｐＨは、ｐＨ電極を用い、水で１０質量％に希釈したときの２５℃において測定した値を意味する。

[0084] 本発明の歯磨剤は、上記以外の他の成分、例えば研磨剤、賦形剤、甘味剤、防腐剤、香料、薬用成分、着色剤、その他一般に使用されている成分を配合することができる。

上記の他の成分は、１種単独で用いてもよく、２種以上組み合わせて用い

てもよい。

[0085] 上述した本発明の実施態様に関し、さらに以下の歯磨剤用顆粒及び歯磨剤を開示する。

［１］水不溶性粉末材料（Ａ）、及び無機結合剤（Ｂ）を含有する顆粒が配合されてなる歯磨剤であって、

該歯磨剤中に存在する配合された後の顆粒において、該顆粒の投影面の面積（S_A）と、該投影面における最大差し渡し径（D_L）を直径とする外接円の面積（S_S）との比（S_A/S_S）の平均値が０．５以上０．９以下であり、かつ配合された後の顆粒の崩壊強度が１ｇｆ／個以上２０ｇｆ／個以下である歯磨剤。

［２］歯磨剤中に存在する配合された後の顆粒において、該顆粒の投影面における最大差し渡し径（D_L）と、最小差し渡し径（D_S）との比（D_L/D_S）の平均値が、好ましくは１．８以下であり、より好ましくは１．７以下であり、さらに好ましくは１．６５以下であり、好ましくは１．２以上であり、より好ましくは１．３以上であり、さらに好ましくは１．４以上である上記［１］の歯磨剤。

［３］配合された後の顆粒の投影面の面積（S_A）と、該投影面における最大差し渡し径（D_L）を直径とする外接円の面積（S_S）との比（S_A/S_S）の平均値が、好ましくは０．６以上であり、より好ましくは０．６５以上であり、よりさらに好ましくは０．７以上であり、好ましくは０．８５以下であり、より好ましくは０．８２以下である上記［１］又は［２］の歯磨剤。

[0086] ［４］水不溶性粉末材料（Ａ）、及び無機結合剤（Ｂ）を含有する顆粒が配合されてなる歯磨剤であって、

該歯磨剤中に存在する配合された後の顆粒において、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定による粒度分布での次の顆粒（ａ）～（ｄ）：

（ａ）粒径が５０μｍ以上１００μｍ未満の顆粒

（ｂ）粒径が１００μｍ以上１５０μｍ未満の顆粒

（ｃ）粒径が１５０μｍ以上２００μｍ未満の顆粒

（ｄ）粒径が２００μｍ以上２５０μｍ未満の顆粒

のうち、顆粒（ｂ）の量と顆粒（ｃ）の量の体積比（ｂ／ｃ）が０．７以上１．２以下であり、顆粒（ｄ）と顆粒（ｃ）の体積比（ｄ／ｃ）が０．２以上１以下であり、顆粒（ｂ）の量と顆粒（ｄ）の量の体積比（ｂ／ｄ）が１より大きく５以下であり、配合された後の顆粒中における顆粒（ｃ）の量が１５体積％以上５５体積％以下であり、かつ配合された後の顆粒の崩壊強度が１ｇｆ／個以上２０ｇｆ／個以下である歯磨剤。

［５］配合された後の顆粒において、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定による粒度分布での顆粒（ｂ）の量と顆粒（ｃ）の量の体積比（ｂ／ｃ）が、好ましくは０．７５以上であり、より好ましくは０．８以上であり、好ましくは１．１以下であり、より好ましくは１．０以下であり、さらに好ましくは０．９５以下である上記［４］の歯磨剤。

［６］配合された後の顆粒において、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定による粒度分布での顆粒（ｄ）の量と顆粒（ｃ）の量の体積比（ｄ／ｃ）が、好ましくは０．２５以上であり、より好ましくは０．３以上であり、好ましくは０．９以下であり、より好ましくは０．８５以下であり、さらに好ましくは０．８以下である上記［４］又は［５］の歯磨剤。

［７］配合された後の顆粒において、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定による粒度分布での顆粒（ｂ）の量と顆粒（ｄ）の量の体積比（ｂ／ｄ）が、好ましくは１．１以上であり、より好ましくは１．２以上であり、好ましくは４以下であり、より好ましくは２．８以下である上記［４］～［６］いずれか１の歯磨剤。

[0087] ［８］配合された後の顆粒において、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定による粒度分布での顆粒（ｃ）の量が、好ましくは２０体積％以上であり、より好ましくは２３体積％以上であり、好ましくは５０体積％以下であり、より好ましくは４５体積％以下であり、さらに好ましくは４０体積％以下である上記［４］～［７］いずれか１の歯磨剤。

［９］配合された後の顆粒において、顆粒（ｂ）と顆粒（ｃ）の合計量が

、好ましくは３０体積％以上であり、より好ましくは３５体積％以上であり、さらに好ましくは４０体積％以上であり、よりさらに好ましくは５０体積％以上であり、好ましくは８５体積％以下であり、より好ましくは８０体積％以下であり、さらに好ましくは７５体積％以下である上記［４］～［８］いずれか１の歯磨剤。

［１０］配合された後の顆粒において、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定による粒度分布での、顆粒（ａ）及び顆粒（ｂ）の合計量と、顆粒（ｃ）及び顆粒（ｄ）の合計量との体積比（（ａ＋ｂ）／（ｃ＋ｄ））が、好ましくは０．５以上であり、より好ましくは０．６以上であり、さらに好ましくは０．６５以上であり、好ましくは１以下であり、より好ましくは０．９以下であり、さらに好ましくは０．８５以下である上記［４］～［９］いずれか１の歯磨剤。

[0088] ［１１］配合された後の顆粒において、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定による粒度分布での、顆粒（ａ）及び顆粒（ｂ）の合計量と顆粒（ｅ）の量との体積比（（ａ＋ｂ）／ｅ）が、１より大きいことが好ましく、より好ましくは１．１以上であり、さらに好ましくは１．２以上であり、よりさらに好ましくは１．３以上であり、好ましくは２０以下であり、より好ましくは１８以下である上記［４］～［１０］いずれか１の歯磨剤。

［１２］配合された後の顆粒において、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定による粒度分布での、顆粒（ａ）の量が、好ましくは３体積％以上であり、より好ましくは５体積％以上であり、さらに好ましくは７体積％以上であり、好ましくは１５体積％以下であり、より好ましくは１２体積％以下であり、さらに好ましくは１０体積％以下である上記［４］～［１１］いずれか１の歯磨剤。

［１３］配合された後の顆粒において、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定による粒度分布での、顆粒（ｂ）の量が、好ましくは１２体積％以上であり、より好ましくは１５体積％以上であり、さらに好ましくは２０体積％以上であり、好ましくは５０体積％以下であり、より好ましくは４０体積％以

下であり、さらに好ましくは３５体積％以下である上記［４］～［１２］いずれか１の歯磨剤。

［１４］配合された後の顆粒において、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定による粒度分布での、顆粒（ｄ）の量が、好ましくは５体積％以上であり、より好ましくは１０体積％以上であり、さらに好ましくは１２体積％以上であり、好ましくは２５体積％以下であり、より好ましくは２２体積％以下であり、さらに好ましくは２０体積％以下である上記［４］～［１３］いずれか１の歯磨剤。

［１５］配合された後の顆粒において、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定による粒度分布での粒径２５０μｍ以上３５０μｍ未満の顆粒（ｅ）を含有し、顆粒（ｅ）の量が、好ましくは０体積％より多く、より好ましくは１体積％以上であり、さらに好ましくは２体積％以上であり、好ましくは２５体積％以下であり、より好ましくは２０体積％以下であり、さらに好ましくは１８体積％以下である上記［４］～［１４］いずれか１の歯磨剤。

[0089] ［１６］配合された後の顆粒の崩壊強度が、好ましくは２ｇｆ／個以上であり、より好ましくは３ｇｆ／個以上であり、好ましくは１５ｇｆ／個以下であり、より好ましくは１０ｇｆ／個以下であり、さらに好ましくは８ｇｆ／個以下である上記［１］～［１５］いずれか１の歯磨剤。

［１７］配合された後の顆粒における水不溶性粉末材料（Ａ）の含有量が、乾燥状態で好ましくは６０質量％以上であり、より好ましくは７０質量％以上であり、さらに好ましくは８０質量％以上であり、またさらに好ましくは８２質量％以上であり、好ましくは９８質量％以下であり、より好ましくは９６質量％以下であり、さらに好ましくは９０質量％以下である上記［１］～［１６］いずれか１の歯磨剤。

［１８］水不溶性粉末材料（Ａ）が、好ましくは重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、ゼオライト、及びシリカからから選ばれる１種又は２種以上であり、より好ましくは重質炭酸カルシウムである上記［１］～［１７］のいずれか１の歯磨剤。

［１９］無機結合剤（Ｂ）が珪酸ナトリウム及びコロイダルシリカから選ばれる１種又は２種を含み、配合された後の顆粒に含有される無機結合剤（Ｂ）中の珪酸ナトリウム（固形分）及びコロイダルシリカから選ばれる１種又は２種の含有量が、好ましくは６０質量％以上であり、より好ましくは８０質量％以上であり、さらに好ましくは９０質量％以上であり、好ましくは１００質量％以下である上記［１］～［１８］いずれか１の歯磨剤。

［２０］珪酸ナトリウム（固形分）及びコロイダルシリカから選ばれる１種又は２種である成分（Ｂ）の含有量は、配合後顆粒中に、乾燥状態で好ましくは１質量％以上であり、より好ましくは２質量％以上であり、さらに好ましくは５質量％以上であり、またさらに好ましくは１０質量％以上であり、好ましくは３０質量％以下であり、より好ましくは２０質量％以下であり、さらに好ましくは１８質量％以下である上記［１］～［１９］いずれか１の歯磨剤。

［２１］配合された後の顆粒が、好ましくは珪酸カルシウム、酸化マグネシウム、酸化チタン及び酸化亜鉛から選ばれる１種又は２種以上の結合助剤（Ｃ）を含有し、さらに成分（Ｃ）の含有量は、乾燥状態で好ましくは０．２質量％以上であり、より好ましくは０．５質量％以上であり、さらに好ましくは０．８質量％以上であり、好ましくは５質量％以下であり、より好ましくは３質量％以下であり、さらに好ましくは２質量％以下であり、よりさらに好ましくは１．２質量％以下である上記［１］～［２０］いずれか１の歯磨剤。

[0090] ［２２］配合された後の顆粒の量が、好ましくは１質量％以上であり、より好ましくは３質量％以上であり、さらに好ましくは５質量％以上であり、好ましくは５０質量％以下であり、より好ましくは３０質量％以下であり、さらに好ましくは２０質量％以下である上記［１］～［２１］いずれか１の歯磨剤。

［２３］配合された後の顆粒が、好ましくは転動造粒法により得られるものであり、また好ましくは配合される前の顆粒を添加した後、歯磨剤を撹拌

速度１０ｒｐｍ以上２５０ｒｐｍ以下で撹拌して得られるものである上記［１］～［２２］いずれか１の歯磨剤。

［２４］好ましくは粘結剤を含有し、より好ましくはカルボキシメチルセルロースナトリウム、キサンタンガム、及びカラギーナンから選ばれる１種又は２種以上の粘結剤を含有する［１］～［２３］いずれか１の歯磨剤。

[0091] ［２５］配合された後の顆粒を得るための、配合される前の顆粒において、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定による粒度分布での次の顆粒（ｂ’）～（ｅ－１’）：

（ｂ’）粒径が１００μｍ以上１５０μｍ未満の顆粒

（ｃ’）粒径が１５０μｍ以上２００μｍ未満の顆粒

（ｄ’）粒径が２００μｍ以上２５０μｍ未満の顆粒

（ｅ－１’）粒径が２５０μｍ以上３００μｍ未満の顆粒

のうち、顆粒（ｂ’）の量と顆粒（ｃ’）の量の体積比（ｂ’／ｃ’）が、好ましくは０．６以上１．２５以下であり、顆粒（ｄ’）の量と顆粒（ｃ’）の量の体積比（ｄ’／ｃ’）が、好ましくは０．７以上１．２以下であり、顆粒（ｅ－１’）の量と顆粒（ｃ’）の量の体積比（ｅ－１’／ｃ’）が、好ましくは０．４以上１．１以下である上記［１］～［２４］いずれか１の歯磨剤。

［２６］配合される前の顆粒の崩壊強度が、好ましくは１ｇｆ／個以上であり、より好ましくは２ｇｆ／個以上であり、さらに好ましくは３ｇｆ／個以上であり、好ましくは２０ｇｆ／個以下であり、より好ましくは１５ｇｆ／個以下であり、さらに好ましくは１０ｇｆ／個以下である上記［２５］の歯磨剤。

［２７］上記［１］～［２６］いずれか１の歯磨剤の製造方法であって、粘結剤を配合した後、顆粒を添加する工程、及び顆粒が添加された歯磨剤を撹拌速度１０ｒｐｍ以上２５０ｒｐｍ以下で撹拌する工程を備える歯磨剤の製造方法。

実施例

[0092] 以下、本発明について、実施例に基づき具体的に説明する。なお、表中に特に示さない限り、各成分の配合量は歯磨剤中に存在する各成分の全量（質量％）を示す。また、各物性値の測定は、以下の方法により行った。

[0093] 《１：水不溶性粉末の平均粒子径の測定方法》

水不溶性粉末の平均粒子径はレーザ回折／散乱式粒度分布測定装置（ＬＡ－９２０、ＨＯＲＩＢＡ社製）にて、溶媒：イオン交換水、屈折率：１．２、循環速度（目盛：４）、撹拌速度（目盛：３）の条件で測定した。

[0094] 《２：珪酸ナトリウムの固形分》

試料２．５ｇをスポイトを用いてアルミ製の直径１１．５ｃｍの容器上に１滴が直径５～１０ｍｍ程度の液滴となるよう（液滴同士が極力重ならないよう）に滴下散布し、その後、赤外線水分計（株式会社ケット科学研究所製、ＦＤ２４０）を用い、湿量基準水分測定モードにて温度１０５℃、Ａｕｔｏの条件（測定値の変化量が、３０秒間で０．０５％以内になったときを最終測定値とみなして測定を終了）で測定した揮発自由水分を除くことで算出した。

[0095] 《３：配合前顆粒の粒度分布及び平均粒子径の測定方法》

配合前顆粒をイオン交換水により５質量％に希釈した水溶液を用いて測定した。配合前顆粒をイオン交換水により５質量％に希釈した水溶液を、ミキサー（ＲＯＴＡＲＹ　ＭＩＸＥＲ　ＮＰＣ-２０、ＮＩＳＳＩＮ社製）により、７５回転／分、水平方向回転、２時間の条件で顆粒を分散させた。次いで、顆粒を分散した水溶液を、室温（２５℃）で１日保存した。かかる保存後の水溶液を、再度上記ミキサーにより１０分間分散させた後、当該水溶液を用いて、レーザ回折／散乱式粒度分布測定装置（Partica LA-950V2、ＨＯＲＩＢＡ社製）にて、屈折率：１．５８、循環速度（目盛：５）、撹拌速度（目盛：５）の条件で測定した。なお、溶媒としてはイオン交換水を用いた。

[0096] 《４：配合後顆粒における投影面の面積（S_A）、最大差し渡し径（D_L）、D_Lを直径とする外接円の面積（S_S）及び最小差し渡し径（D_S）》

（ｉ）配合後顆粒の投影面の面積は、精製水により１０質量％に希釈した歯

磨剤の水溶液をＪＩＳＺ８８０１－１規格の１５０μｍの篩を用いて精製水により洗浄した後、篩上に残った顆粒を室温（２５℃）にて１日乾燥させた顆粒を用いて測定した。

（ii）投影面の面積（S_A）、最大差し渡し径（D_L）及び最小差し渡し径（D_S）の測定は、ＫＥＥＮＣＥ　ＶＨ－５５００（倍率１００倍）を用いて撮影し、撮影したデジタル画像を解析ソフトウェア（ＷｉｎＲＯＯＦ（三谷商事（株））を用いて、個々の顆粒の一投影面における面積（S_A）、最大差し渡し径（D_L）、最小差渡し径（D_S）を得た。測定により得られた５～１０個の顆粒のデータを平均して、各顆粒の一投影面における面積（S_A）、最大差し渡し径（D_L）、最小差渡し径（D_S）とした。これらのデータをもとに、さらに顆粒の一投影面における面積（S_A）と、最大差し渡し径（D_L）を直径とする外接円の面積（S_S）との比（S_A/S_S）、最大差し渡し径（D_L）と最小差し渡し径（Ｄｓ）との比（D_L/Ds）を求めた。

[0097] 《５：歯磨剤中に存在する配合後顆粒の粒度分布、平均粒子径及び量の測定方法》

（i）測定用の水溶液中の顆粒の分散処理：歯磨剤をイオン交換水により１０質量％に希釈した水溶液を、ミキサー（ＲＯＴＡＲＹ　ＭＩＸＥＲ　ＮＰＣ-２０、ＮＩＳＳＩＮ社製）により、７５回転／分、水平方向回転、２時間の条件で顆粒を分散させた。次いで、分散後の歯磨剤を希釈して得た水溶液を、室温（２５℃）で１日保存した。かかる保存後の水溶液を、再度上記ミキサーにより１０分間分散させた後にレーザ回折／散乱式粒子径分布装置にかけた。

《４》の（i）と同様の方法にしたがって顆粒を抽出した。

（ii）粒度分布、平均粒子径及び量の測定：得られた粉体及び配合後顆粒を、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定装置（Partica LA-950V2、ＨＯＲＩＢＡ社製）を用いて、屈折率：１．５８、循環速度（目盛：５）、撹拌速度（目盛：５）の条件で測定した。溶媒としてはイオン交換水を用いた。

なお、本発明において、レーザ回折／散乱式粒子分布測定装置により測定

された粒度分布から、各粒径の範囲の顆粒（ａ）～（ｅ）（（ａ’）～（ｅ’）の量（体積%）を計算した。具体的には、レーザ回折により測定された各粒径の範囲について、各粒径の範囲の含有量を粒径範囲の比率をかけて顆粒（ａ）～（ｅ）の量を計算した。例えば、レーザ回折による、粒径４５μｍ以上５１μｍ未満の顆粒が０．２体積%、５１μｍ以上１０１μｍ未満の顆粒が７．５体積%、である場合には、顆粒（ａ）の含有量は、０．２体積%×１／（５１－４５）＋７．５体積%×（１００－５１）／（１０１－５１）であり、計算結果は７．４体積%となる。

[0098] ［製造例１：配合前顆粒Ａ’～Ｆ’の製造］

表１に示す含有量の顆粒となるよう、重質炭酸カルシウム（株式会社カルファイン製、商品名：ＡＣＥ－２５、平均粒子径約３μｍ）と各種結合助剤（Ｃ）との混合物を邪魔板を有した７５Ｌドラム型造粒機（φ４０ｃｍ×Ｌ６０ｃｍ）に投入し、ドラム回転数３０ｒ．ｐ．ｍ／フルード数０．２／ドラム角度１２．６°の条件で混合しながら珪酸ナトリウム（富士化学工業株式会社製、商品名：３号珪酸ソーダ：$Na_2 \cdot 3SiO_2$溶液、固形分３８．５%、３倍量以下の水にて希釈、２５℃）を外部混合型二流体ノズル１個（株式会社アトマックス製）を用いて噴霧添加し造粒した。なお、バッチサイズは８ｋｇである。珪酸ナトリウム水溶液の添加速度は、３．３ｍｌ／分であった。

珪酸ナトリウム水溶液噴霧後、１分間混合を継続した後、ドラム型造粒機から排出し、電気式棚乾燥機を用いて８０℃で９０分間乾燥した後、配合前顆粒Ａ’～Ｆ’を得た。

各配合前顆粒Ａ’～Ｆ’の粒度分布を表２に示すとともに、配合前顆粒Ｂ’の粒度分布のグラフを図１に示す。

[0099]

[表1]

配合前顆粒		顆粒A'	顆粒B'	顆粒C'	顆粒D'	顆粒E'	顆粒F'
(A)	重質炭酸カルシウム	85.0	90.1	94.5	90.5	90.5	–
	無水珪酸	–	–	–	–	–	100.0
(B)	珪酸ナトリウム(固形分)	–	8.9	4.5	8.9	8.9	–
	コロイダルシリカ	12.0	–	–	–	–	–
(C)	ケイ酸カルシウム	–	–	–	0.6	–	–
	酸化マグネシウム	–	–	–	–	0.6	–
	酸化亜鉛	–	1.0	1.0	–	–	–
	酸化チタン	3.0	–	–	–	–	–
合計		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
(B)／(A)		0.14	0.0988	0.05	0.10	0.10	–
(C)／(B)		0.25	0.11	0.22	0.07	0.07	–
$S_A'／S_S'$		0.67	0.69	0.76	0.81	0.77	0.99
$D_L'／D_S'$		1.59	1.69	1.62	1.56	1.56	1.00

[0100]

[表2]

配合前顆粒	顆粒A'	顆粒B'	顆粒C'	顆粒D'	顆粒E'	顆粒F'
顆粒(a')の含有量(体積%)	粒径:50μm以上100μm未満	8.1	12.9	9.1	7.1	13.4	2.5
顆粒(b')の含有量(体積%)	粒径:100μm以上150μm未満	9.7	14.4	13.4	13.3	16.3	19.8
顆粒(c')の含有量(体積%)	粒径:150μm以上200μm未満	10.7	14.2	14.1	17.0	17.2	43.0
顆粒(d')の含有量(体積%)	粒径:200μm以上250μm未満	10.9	13.9	13.6	16.4	15.5	22.5
顆粒(e'-1)の含有量(体積%)	粒径:250μm以上300μm未満	10.6	12.4	12.2	13.2	12.1	8.3
顆粒(e'-2)の含有量(体積%)	粒径:300μm以上350μm未満	9.8	9.6	10.0	9.3	8.2	1.0
粒径:350μm以上の顆粒の含有量(体積%)		40.2	22.6	27.6	23.7	17.3	2.9
体積比(b'/c')		0.91	1.01	0.95	0.78	0.95	0.46
体積比(d'/c')		1.02	0.98	0.96	0.96	0.90	0.52
体積比(e'-1/c')		0.99	0.87	0.87	0.78	0.70	0.19
体積比(e'-2/c')		0.92	0.68	0.71	0.55	0.48	0.02
体積比(a'/c')		0.76	0.91	0.65	0.42	0.78	0.06
崩壊強度(g/個)		6.9	4.5	3.1	9.2	11.5	13.2

[0101] ［実施例１～１０、比較例１］

表３に示す処方にしたがって、得られた配合前顆粒Ａ’～Ｆ’とともに各成分を添加し、万能混合装置（５ＸＤＭＶＶ１０－ｒ、ダルトン社製）を用いて公転の撹拌速度７５ｒｐｍ、自転の撹拌速度２００ｒｐｍにて１０分間撹拌して、各々配合前顆粒Ａ’～Ｆ’から得られた配合後顆粒Ａ～Ｆが存在する歯磨剤を得た。

次いで、各歯磨剤を用い、下記方法にしたがって各評価を行った。

結果を表３に示す。

また、各歯磨剤に存在する配合後顆粒Ａ～Ｆの粒度分布を表４に示し、実施例１の歯磨剤に存在する配合後顆粒Ｂの粒度分布のグラフを図１に示し、かかる顆粒ＢのＳＥＭ（電子顕微鏡：日立Ｓ－４８００）の写真を図２に示す。さらに、比較例１の歯磨剤に存在する配合後顆粒Ｆの粒度分布のグラフを図３に示す。

[0102] ［試験例１：歯垢除去能（汚れ除去率）の評価］

以下の凹凸モデル及び汚れモデルを用い、以下の方法にしたがってブラッシング試験を行い、汚れ除去率を算出した。結果を表３に示す。

[0103] （凹凸モデル）

縦１５ｍｍ×横１５ｍｍ×厚さ３ｍｍのステンレス鋼に、角が９０℃の直線状の幅１００μｍ、深さ１００μｍの溝を６２０μｍ間隔で平行に設けた凹凸モデルを用意した。

[0104] （汚れモデル）

汚れモデルとして、赤のクレヨン（Ｐｅｎｔｅｌ社製、ＣＲＡＹＯＮ　ＲＥＤ）を用い、上記凹凸モデルの溝の全体に擦り込んで充填し、凹凸モデルの表面に突出した汚れモデルや表面に付着した汚れモデルをヘラの水平面を、凹凸モデルの表面に沿ってスライドさせることで除去した。

[0105] （ブラッシング試験）

前述の凹凸モデルをアルミ板（３０ｍｍ×８０ｍｍ×５ｍｍ）の中央に設けた１５ｍｍ×１５ｍｍ×３ｍｍの正方形の凹部に嵌め込み、各歯磨剤２ｇ

、歯ブラシ（ディープクリーン　コンパクト、花王製）、刷掃条件：荷重２００ｇ、速度８０ｒｐｍ、振幅３０ｍｍ、１分間、刷掃方向：凹凸モデルの溝の方向に平行な方向、ブラッシング試験を行った。なお、アルミ板の正方形の前記凹部の角には、凹凸モデルを取り出し容易にする掻き出し用凹部が正方形の外側に設けられている。

[0106] （汚れ除去率の算出方法）

ブラッシング後、凹凸モデルをアルミ板から取り出し、水洗い後、凹凸モデルの表面に付着した歯磨剤は、凹凸モデルの表面を紙（ＰＰＣ用紙Ａ４サイズ、コクヨ）に押し付けながらスライドさせることで除去した。

ブラッシング前の凹凸モデル及び歯磨剤を除去した凹凸モデルをデジタルカメラで撮影し、ブラッシング前の凹凸モデルにおいてクレヨンにより着色している領域の面積を着色領域面積（ｍｍ^2）とした。また、着色領域において歯ブラシによりブラッシングされた領域の面積を評価領域面積（ｍｍ^2）とし、かかる評価領域においてクレヨンが落ちて凹部の底面が露出した（白くなった）部分の面積（ｍｍ^2）を汚れ除去面積とした。次いで、評価領域面積全体に対する汚れ除去面積を、下記式（１）により汚れ除去率（％）として算出した。なお、着色領域面積は、デジタルカメラで撮影した際に、疑似汚れ物質による着色が検知された領域の面積であり、その領域において歯ブラシが刷掃した領域を評価領域とした。

汚れ除去率（％）＝（汚れ除去面積／評価領域面積全体）×１００　・・・（１）

なお、試験板の凹部に擦り込んだクレヨンは、平坦な面で歯ブラシのみで刷掃した場合でも、所定の荷重をかければクレヨンが落ちて試験板の面が露出するものである。また、デジタルカメラによる撮影では、フラッシュを用い、表面反射光を除くため偏光フィルターを用いた。

[0107] ［試験例２：使用感の評価］

実施例１～１０及び比較例１で得られた各種歯磨剤１ｇにより、歯ブラシ（チェック　スタンダード、花王製）を用いてブラッシングし、下記に示す

基準にしたがって泡立ち、泡質（泡の細かさ）、歯磨き中の泡持続性、歯磨初期の顆粒感、歯磨き直後のつるつる感、歯磨き中の顆粒感の持続性の評価を行い、泡立ち、泡質、歯磨き初期の顆粒感、歯磨き直後のつるつる感については１～５の５段階による評価を行った。これを５名のパネラーについて行い、得られた結果からその平均値を求めた。

なお、上記評価のうち、歯磨き中の泡持続性、歯磨き中の顆粒感の持続性については、５名のパネラーのうち、持続すると答えた人数をカウントした。結果を表２に示す。

[0108] 《泡立ち》

５：非常によく泡立つ

４：よく泡立つ

３：泡立つ

２：泡立ちにくい

１：泡立たない

[0109] 《泡質（泡の細かさ）》

５：泡が非常にきめ細かいと感じる

４：泡がきめ細かいと感じる

３：泡が少し細かいと感じる

２：泡が少し荒いと感じる

１：泡が荒いと感じる

[0110] 《歯磨き初期の顆粒感》

５：適度な顆粒の存在感を感じる

４：顆粒の存在感を感じる

３：顆粒の存在感が少ない

２：顆粒の存在感が極めて少ない

１：顆粒の存在を全く感じない

[0111] 《歯磨き直後のつるつる感》

歯磨き直後（水で歯磨剤を漱いだ後）の歯面に舌をすべらせたときの感触

。

５：非常に滑らかであり、汚れの存在を感じない

４：滑らかであり、汚れの存在は殆ど感じない

３：少し滑らかであるが、僅かに汚れの存在を感じる

２：少し凹凸が認められ、少し汚れの存在を感じる

１：歯の表面に汚れによる凹凸の存在を感じる

[0112]

[表3]

成分	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	実施例6	実施例7	実施例8
モノフルオロリン酸ナトリウム	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
塩化ベンゼトニウム	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
ソルビット液	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
プロピレングリコール	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	—
ポリエチレングリコール600	—	—	—	—	—	—	—	—	3.0
顆粒A	12.0	—	—	—	—	—	—	—	—
顆粒B	—	12.0	—	—	—	—	5.0	25.0	12.0
顆粒C	—	—	12.0	—	—	—	—	—	—
顆粒D	—	—	—	12.0	—	—	—	—	—
顆粒E	—	—	—	—	12.0	—	—	—	—
顆粒F	—	—	—	—	—	12.0	—	—	—
炭酸カルシウム	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	—
増粘性シリカ	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	8.0	6.5	7.0
カルボキシメチルセルロースナトリウムA[*1]	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	0.8
カルボキシメチルセルロースナトリウムB[*2]	—	—	—	—	—	—	—	—	—
カラギーナン	—	—	—	—	—	—	—	—	—
キサンタンガム	—	—	—	—	—	—	—	—	0.2
ラウリル硫酸ナトリウム	1.5	1.5	1.5	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	1.0	1.0	1.0
サッカリンナトリウム	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.15
pH調整剤[*3]	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量
精製水	残分	残分	残分	残分	残分	残分	残分	残分	残分
合計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
汚れ除去率	66.9	67.5	59.0	46.8	72.3	25.8	46.8	72.3	
泡立ち	4.2	4.5	4	3.5	3.3	2	3.4	4.3	4.5
泡質(泡の細かさ)	4	4.6	4.2	3.3	3.5	2.1	4.1	4.5	4.6
歯磨き中の泡持続性	5	5	3	3	3	1	3	5	5
歯磨き初期の顆粒感	4.3	4.3	3.9	4.5	4.5	2.1	3.2	4.6	4.3
歯磨き直後のつるつる感	4.4	4.6	3.4	4.3	4.4	2.1	3.5	4.6	4.6
歯磨き中の顆粒感の持続性	4	5	3	4	4	1	3	5	5

*1:CMC1205(ダイセル化学工業(株)製)
*2:サンローズF35SH(日本製紙(株)製)
*3:リン酸水素2ナトリウム、リン酸2水素ナトリウム 合計2.5質量%

[0113]

[表4]

配合後顆粒	顆粒A	顆粒B	顆粒C	顆粒D	顆粒E	顆粒F
顆粒(a)の含有量(体積%) 粒径:50μm以上100μm未満	8.1	8.7	8.6	8.9	6.7	5.3
顆粒(b)の含有量(体積%) 粒径:100μm以上150μm未満	15.6	27.6	34.3	29.6	19.5	17.4
顆粒(c)の含有量(体積%) 粒径:150μm以上200μm未満	16.1	33.8	41.5	32.4	24.5	28.2
顆粒(d)の含有量(体積%) 粒径:200μm以上250μm未満	12.9	17.0	12.8	15.4	18.4	23.2
顆粒(e)の含有量(体積%) 粒径:250μm以上350μm未満	17.3	10.1	2.8	10.2	18.4	20.8
粒径:350μm以上の顆粒の含有量(体積%)	30.0	2.8	0.0	3.5	12.5	5.1
体積比(b/c)	0.97	0.82	0.83	0.91	0.80	0.62
体積比(d/c)	0.80	0.50	0.31	0.48	0.75	0.82
体積比(b/d)	1.21	1.62	2.68	1.92	1.06	0.75
体積比((a+b)/(c+d))	0.82	0.71	0.79	0.81	0.61	0.44
体積比((a+b)/e)	1.37	3.59	15.32	3.77	1.42	1.09
S_A/S_S	0.79	0.78	0.80	0.89	0.81	0.99
D_L/D_S	1.42	1.60	1.59	1.32	1.48	1.00
崩壊強度(g/個)	6.9	4.5	3.1	9.2	11.5	13.2
体積平均粒径(μm)	201	169	157	167	199	202

[0114] 上記結果より、実施例１～１０の歯磨剤は、比較例１の歯磨剤に比して、優れた使用感をもたらすことがわかる。

符号の説明

[0115] Ｘ：配合前顆粒Ｂ’の粒度分布

Ｙ：配合後顆粒Ｂの粒度分布

請求の範囲

[請求項1] 水不溶性粉末材料（Ａ）、及び無機結合剤（Ｂ）を含有する顆粒が配合されてなる歯磨剤であって、

該歯磨剤中に存在する配合された後の顆粒において、該顆粒の投影面の面積（S_A）と、該投影面における最大差し渡し径（D_L）を直径とする外接円の面積（S_S）との比（S_A／S_S）の平均値が０．５以上０．９以下であり、かつ配合された後の顆粒の崩壊強度が１ｇｆ／個以上２０ｇｆ／個以下である歯磨剤。

[請求項2] 歯磨剤中に存在する配合された後の顆粒において、該顆粒の投影面における最大差し渡し径（D_L）と、最小差し渡し径（D_S）との比（D_L／D_S）の平均値が、１．２以上１．８以下である請求項１に記載の歯磨剤。

[請求項3] 水不溶性粉末材料（Ａ）、及び無機結合剤（Ｂ）を含有する顆粒が配合されてなる歯磨剤であって、

該歯磨剤中に存在する配合された後の顆粒において、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定による粒度分布での次の顆粒（ａ）～（ｄ）：

（ａ）粒径が５０μｍ以上１００μｍ未満の顆粒

（ｂ）粒径が１００μｍ以上１５０μｍ未満の顆粒

（ｃ）粒径が１５０μｍ以上２００μｍ未満の顆粒

（ｄ）粒径が２００μｍ以上２５０μｍ未満の顆粒

のうち、顆粒（ｂ）の量と顆粒（ｃ）の量の体積比（ｂ／ｃ）が０．７以上１．２以下であり、顆粒（ｄ）と顆粒（ｃ）の体積比（ｄ／ｃ）が０．２以上１以下であり、顆粒（ｂ）の量と顆粒（ｄ）の量の体積比（ｂ／ｄ）が１より大きく５以下であり、配合された後の顆粒中における顆粒（ｃ）の量が１５体積％以上５５体積％以下であり、かつ配合された後の顆粒の崩壊強度が１ｇｆ／個以上２０ｇｆ／個以下である歯磨剤。

[請求項4] 歯磨剤中に存在する配合された後の顆粒において、レーザ回折／散

乱式粒子径分布測定による粒度分布での顆粒（ａ）と顆粒（ｂ）の合計量と次の顆粒（ｅ）：

（ｅ）粒径が２５０μｍ以上３５０μｍ未満の顆粒

の量の体積比（（ａ＋ｂ）／ｅ）が、１より大きく２０以下である請求項３に記載の歯磨剤。

[請求項5] 歯磨剤中に存在する配合された後の顆粒において、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定による粒度分布での顆粒（ａ）及び顆粒（ｂ）の合計量と顆粒（ｃ）及び顆粒（ｄ）の合計量との体積比（（ａ＋ｂ）／（ｃ+ｄ））が、０．５以上であり１以下である請求項３又は４に記載の歯磨剤。

[請求項6] 歯磨剤中に存在する配合された後の顆粒の量が、１質量％以上５０質量％以下である請求項１～５のいずれか１項に記載の歯磨剤。

[請求項7] 歯磨剤中に存在する配合された後の顆粒が、転動造粒法により得られるものである請求項１～６のいずれか１項に記載の歯磨剤。

[請求項8] 歯磨剤中に存在する配合された後の顆粒が、珪酸カルシウム、酸化マグネシウム、酸化チタン及び酸化亜鉛から選ばれる１種又は２種以上の結合助剤（Ｃ）を含有する請求項１～７のいずれか１項に記載の歯磨剤。

[請求項9] 歯磨剤中に存在する配合された後の顆粒において、成分（Ｃ）と成分（Ｂ）の質量比（Ｃ／Ｂ）が０．０２以上１以下である請求項８に記載の歯磨剤。

[請求項10] 歯磨剤中に存在する配合された後の顆粒を得るための、歯磨剤に添加して用いる配合される前の顆粒において、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定による粒度分布での次の顆粒（ｂ’）～（ｄ’）：

次の顆粒（ｂ’）～（ｅ－１’）：

（ｂ’）粒径が１００μｍ以上１５０μｍ未満の顆粒

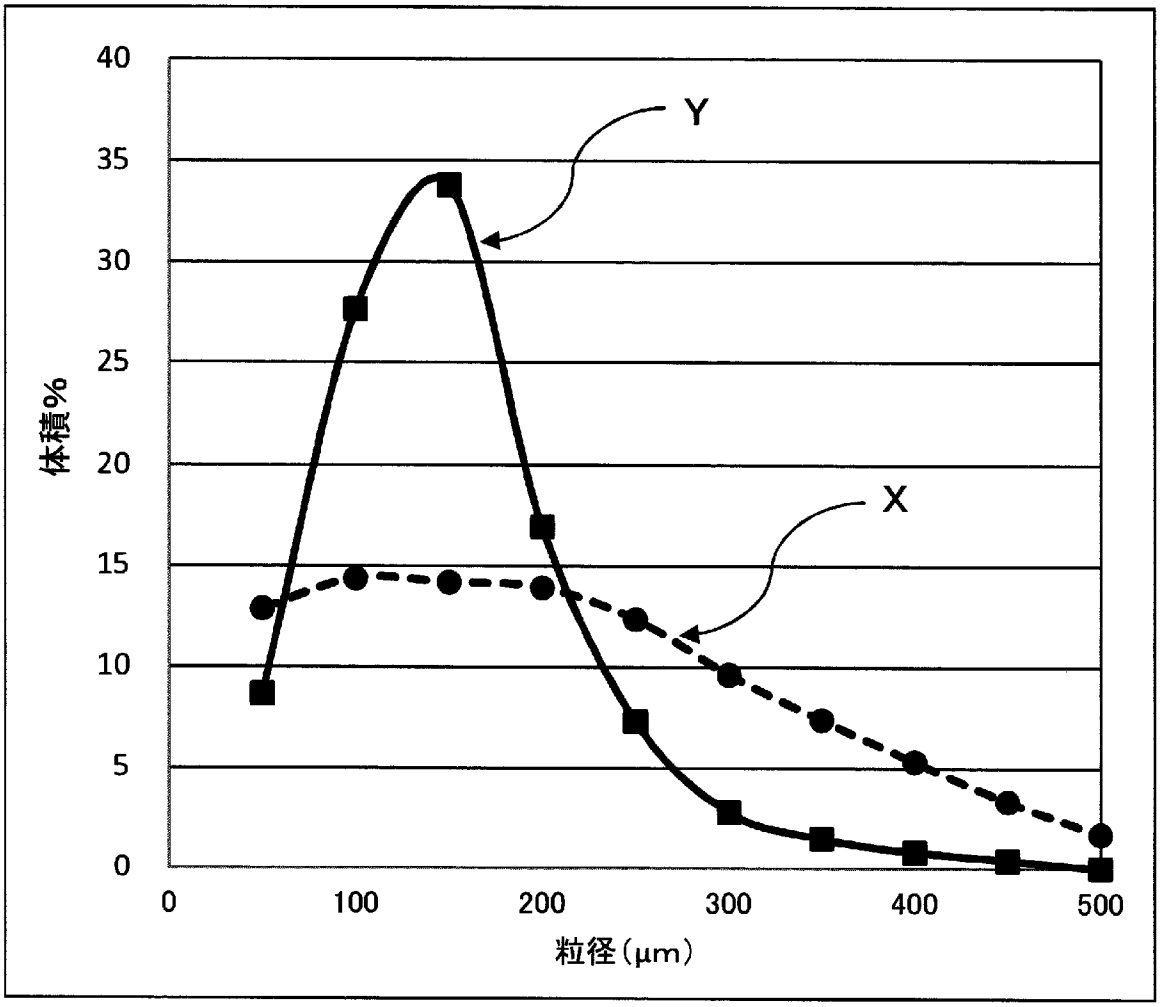
（ｃ’）粒径が１５０μｍ以上２００μｍ未満の顆粒

（ｄ’）粒径が２００μｍ以上２５０μｍ未満の顆粒

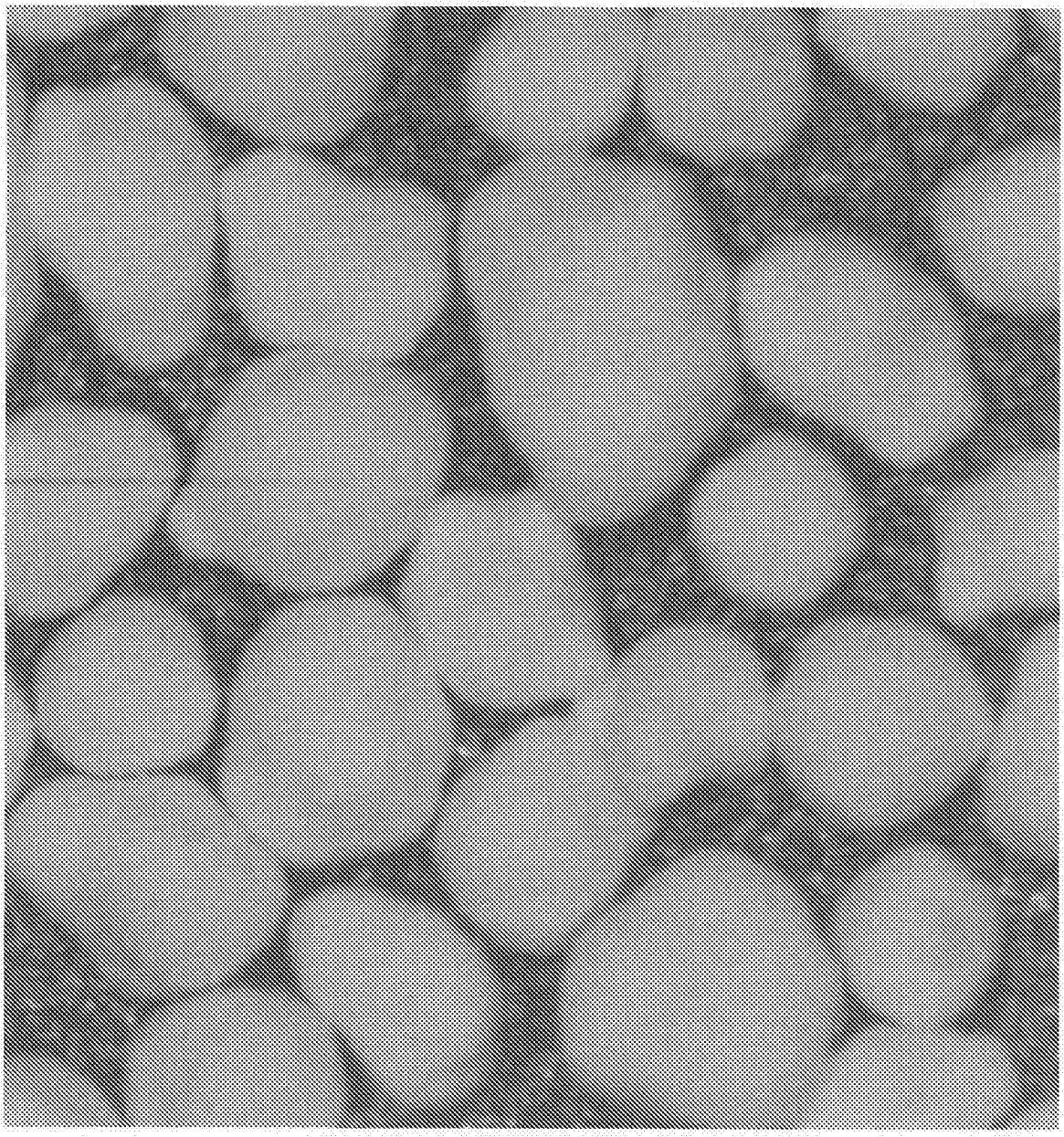
（ｅ－１’）粒径が２５０μｍ以上３００μｍ未満の顆粒のうち、顆粒（ｂ’）の量と顆粒（ｃ’）の量の体積比（ｂ’／ｃ’）が０．６以上１．２５以下であり、顆粒（ｄ’）の量と顆粒（ｃ’）の量の体積比（ｄ’／ｃ’）が０．７以上１．２以下であり、顆粒（ｅ－１’）の量と顆粒（ｃ’）の量の体積比（ｅ－１’／ｃ’）が０．４以上１．１以下であり、かつ配合される前の顆粒の崩壊強度が１ｇｆ／個以上２０ｇｆ／個以下である請求項１～９のいずれか１項に記載の歯磨剤。

[請求項11] 歯磨剤中に存在する配合された後の顆粒が、配合される前の顆粒を添加した後、歯磨剤を撹拌速度１０ｒｐｍ以上２５０ｒｐｍ以下で撹拌して得られるものである請求項１～１０のいずれか１項に記載の歯磨剤。

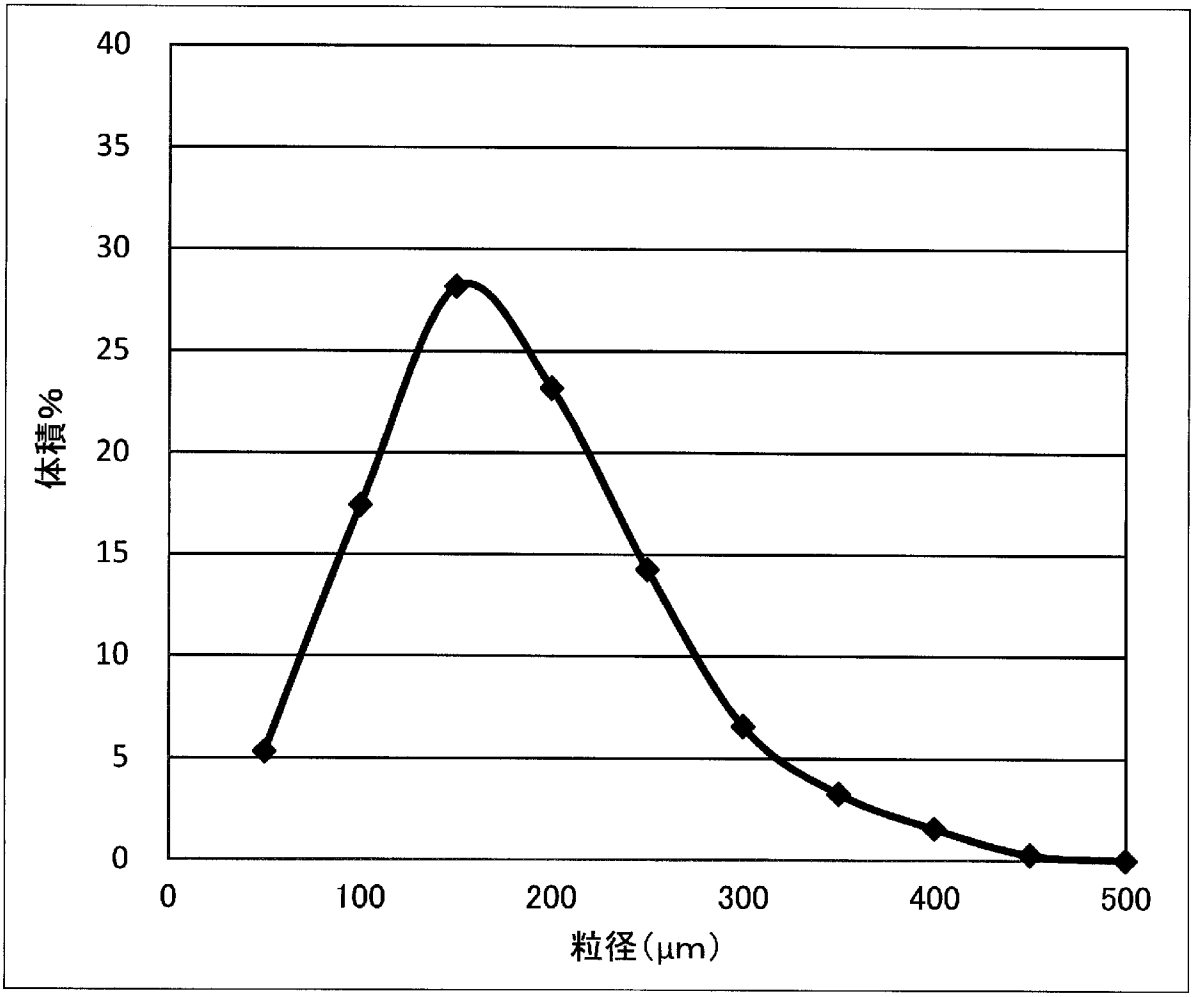
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/083926

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
A61K8/19(2006.01)i, *A61K8/25*(2006.01)i, *A61K8/27*(2006.01)i, *A61K8/29*(2006.01)i, *A61Q11/00*(2006.01)i

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)
A61K8/19, A61K8/25, A61K8/27, A61K8/29, A61Q11/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-226347 A (Maruo Calcium Co., Ltd.), 14 August 2002 (14.08.2002), claims; paragraphs [0022], [0033]; examples (Family: none)	1-11
Y	JP 1-299211 A (Kao Corp.), 04 December 1989 (04.12.1989), claims; examples (Family: none)	1-11
Y	JP 8-169813 A (Kao Corp.), 02 July 1996 (02.07.1996), claims; paragraphs [0026], [0041] (Family: none)	1-11

☒ 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 18 February, 2014 (18.02.14)	Date of mailing of the international search report 25 February, 2014 (25.02.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/083926

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-120476 A (Fuji Chemical Industry Co., Ltd.), 04 June 2009 (04.06.2009), paragraphs [0029], [0045], [0048], [0049]; comparative example 1; fig. 4 (Family: none)	7,11
Y	JP 2002-275041 A (Kao Corp.), 25 September 2002 (25.09.2002), paragraph [0010] & US 2003/0031632 A1 & CN 1375275 A	7,11
A	JP 2002-348223 A (Kobayashi Pharmaceutical Co., Ltd.), 04 December 2002 (04.12.2002), entire text; all drawings (Family: none)	1-11
E,A	JP 2014-1186 A (Kao Corp.), 09 January 2014 (09.01.2014), entire text (Family: none)	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/083926

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

The invention described in claim 1 and the invention described in claim 3 share only a common technical feature "a dentifrice containing granules each comprising a water-insoluble powder material (A) and an inorganic binder (B), wherein the granules have collapse strength of 1 to 20 gf/particle inclusive after being added to the dentifrice".

However, the above-said technical feature does not make a contribution over the prior art since the technical feature is a well-known technique as disclosed in, for example, JP 1-299211 A (claims; page 5, upper left column, lines 11 to 14), and cannot be considered to be a special technical feature.

Further, there is no other same or corresponding special technical feature between these inventions.

Accordingly, the following two inventions (invention groups) are involved in claims.

(Invention 1) the inventions of claims 1 and 2, and claims 6-11 referring to claim 1

The dentifrice, in which the average (S_A/S_S) value is 0.5 to 0.9 inclusive.

(Invention 2) the inventions of claims 3-5, and claims 6-11 referring to claim 3

The dentifrice, in which the (b/c) ratio is 0.7 to 1.2 inclusive, the (d/c) ratio is 0.2 to 1 inclusive, the (b/d) ratio is more than 1 and up to 5, and the content of the component (c) is 15 to 55 vol% inclusive.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０８３９２６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　A61K8/19(2006.01)i, A61K8/25(2006.01)i, A61K8/27(2006.01)i, A61K8/29(2006.01)i, A61Q11/00(2006.01)i

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.Cl.　A61K8/19, A61K8/25, A61K8/27, A61K8/29, A61Q11/00

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４年

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）

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	関連する請求項の番号
Y	JP 2002-226347 A（丸尾カルシウム株式会社）2002.08.14, 特許請求の範囲、［００２２］［００３３］、実施例 （ファミリーなし）	1-11
Y	JP 1-299211 A（花王株式会社）1989.12.04, 特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	1-11
Y	JP 8-169813 A（花王株式会社）1996.07.02, 特許請求の範囲、［００２６］［００４１］（ファミリーなし）	1-11

☑　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	国際調査報告の発送日
１８．０２．２０１４	２５．０２．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｄ　３９０９
池田　周士郎
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４２１

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	関連する請求項の番号
Y	JP 2009-120476 A（富士化学工業株式会社）2009.06.04, ［００２９］［００４５］［００４８］［００４９］、比較例１、図４ （ファミリーなし）	7,11
Y	JP 2002-275041 A（花王株式会社）2002.09.25, ［００１０］& US 2003/0031632 A1 & CN 1375275 A	7,11
A	JP 2002-348223 A（小林製薬株式会社）2002.12.04, 全文、全図（ファミリーなし）	1-11
E,A	JP 2014-1186 A（花王株式会社）2014.01.09, 全文（ファミリーなし）	1-11

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０８３９２６

第Ⅱ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第8条第3項（ＰＣＴ17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

１．☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

２．☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

３．☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第２文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。
特別ページを参照。

１．☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。

２．☑ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

３．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。

４．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

請求項１に係る発明と、請求項３に係る発明とは「水不溶性粉末材料（Ａ）、及び無機結合剤（Ｂ）を含有する顆粒が配合されてなる歯磨剤であって、配合された後の顆粒の崩壊強度が１ｇｆ／個以上２０ｇｆ／個以下である歯磨剤」である点でのみ共通する技術的特徴を有する。しかしながら、例えば、特開平１－２９９２１１号公報に開示（特許請求の範囲、第５頁左上欄１１～１４行等を参照）されるように、当該技術的特徴は周知の技術であるから、先行技術に対する貢献をもたらすものではなく、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、これらの発明の間には、ほかに同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。

そして、請求の範囲には、以下に示す２の発明（群）が含まれる。

（発明１）請求項１、２、及び請求項１を引用する請求項６－１１に係る発明
（S_A／S_S）の平均値が０．５以上０．９以下である歯磨剤。

（発明２）請求項３－５、及び請求項３を引用する請求項６－１１に係る発明
（ｂ／ｃ）が０．７以上１．２以下であり、（ｄ／ｃ）が０．２以上１以下であり、（ｂ／ｄ）が１より大きく５以下であり、（ｃ）の量が１５体積%以上５５体積%以下である歯磨剤。