

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 11 月 7 日 (07.11.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/087514 A1

(51) 国際特許分類: **A61K 6/00**, 7/18, A61C
1/08, A61P 1/02, C09D 5/00, 1/00, 7/12

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/04219

(22) 国際出願日: 2002 年 4 月 26 日 (26.04.2002)

(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2001-132804 2001 年 4 月 27 日 (27.04.2001) JP

(71) 出願人 および

(72) 発明者: 杉原 慎一 (SUGIHARA, Shinichi) [JP/JP]; 〒
227-0052 神奈川県 横浜市 青葉区 梅が丘 1 2-3 7
Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス (SIKS &
CO.); 〒104-0031 東京都 中央区 京橋一丁目 8 番 7 号
京橋日殖ビル 8 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU,
LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM,
PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW,
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特
許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (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: FLUORINE COATING COMPOSITION AND METHOD OF FLUORINE COATING

(54) 発明の名称: フッ素コーティング用組成物及びフッ素コーティング方法

(57) Abstract: A fluorine coating composition for teeth which comprises a fluorine compound and a photocatalyst; and a method of the fluorine coating of teeth which comprises applying the fluorine coating composition to the surface of teeth and irradiating the coating with light. The desired effect of fluorine coating can be obtained in a shorter period than with prior art techniques.

(57) 要約:

フッ素含有化合物及び光触媒を含む歯牙のフッ素コーティング用組成物。歯牙の表面に上記のフッ素コーティング用組成物を塗布し、この塗布物に光を照射することを含む、歯牙のフッ素コーティング方法。従来に比べてより短時間に所望のフッ素コーティング効果を得られる。



WO 02/087514 A1

明細書

フッ素コーティング用組成物及びフッ素コーティング方法

技術分野

本発明は、フッ素含有化合物及び光触媒を含む歯牙のフッ素コーティング用組成物並びに歯牙のフッ素コーティング方法に関する。

背景技術

虫歯の予防を目的として、歯牙のフッ素コーティングは広く行われている。しかし、歯牙のフッ素コーティングは、一定の間隔で少なくとも数回行う必要があった。

そこで本発明の目的は、1回の歯牙のフッ素コーティングで、高いフッ素コーティング効果えられる歯牙のフッ素コーティング用組成物及びフッ素コーティング方法を提供することにある。

発明の開示

本発明は、フッ素含有化合物及び光触媒を含む歯牙のフッ素コーティング用組成物に関する。

本発明のフッ素コーティング用組成物においては、光触媒が紫外線応答型酸化チタンまたは可視光応答性酸化チタンでも良いが、長波長の光を利用できるという観点からは、可視光応答性酸化チタンが波長420nm以上の光の作用により活性化される光触媒(以下、可視光応答性光触媒という)であること、さらに波長

450 nm以上の光の作用により活性化されることが望ましい。可視光応答性光触媒は、少なくともアナターゼ型酸化チタンを含む酸化チタンであり、かつ真空中、77 Kにおいて420 nm以上の波長を有する光の照射下で測定したESRにおいて、g値が2.004～2.007である主シグナルとg値が1.985～1.986及び2.024である2つの副シグナルが観測され、かつこれらの3つのシグナルは真空中、77 K、暗黒下において微小に観測されるか、又は実質的に観測されない可視光応答型材料であることができるが、後述の各種可視光応答型材料であることもできる。

さらに本発明は、歯牙の表面に上記本発明の組成物を塗布し、この塗布物に光を照射することを含む、歯牙のフッ素コーティング方法及び歯牙の表面に上記本発明の組成物を塗布し、この塗布物に波長420 nm以上の成分を含む光を照射することを含む、歯牙のフッ素コーティング方法に関する。

本発明のフッ素コーティング方法においては、光が、光重合器、発光ダイオード、若しくはハロゲンランプからの光またはプラズマ光であること、発光ダイオードが紫色発光ダイオード、青色発光ダイオード、緑色発光ダイオード、黄色発光ダイオード、または白色発光ダイオードであることが好ましい。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の可視光応答型材料（製造例1）の真空中、77 Kで測定されたESRスペクトル。上段は暗黒下でのスペクトルであり、中段が420 nm以上の波長を有する光（水銀ランプの光の内、420 nm未満の光をカットオフ）の照射下でのスペクトルであり、下段は、420 nm未満の光をカットオフせずに水銀ランプの光を照射した場合のスペクトルである。

図 2 は、本発明の可視光応答型材料（製造例 1）の真空中、常温で測定された ESR スペクトル。上段は暗黒下でのスペクトルであり、中段が 420 nm 以上の波長を有する光（水銀ランプの光の内、420 nm 未満の光をカットオフ）の照射下でのスペクトルであり、下段は、420 nm 未満の光をカットオフせずに水銀ランプの光を照射した場合のスペクトルである。

図 3 は、製造例 1 の生成物（上段）及び加水分解物（50℃乾燥）（下段）の XRD の測定結果である。

図 4 は、青色発光ダイオード（NSPB）、緑色発光ダイオード（NSPG）、及び白色発光ダイオード（NSPW）の発光スペクトルを示す。

図 5 は、製造例 4 の生成物（可視光応答型材料）の真空中、77 K、420 nm 以上の波長を有する光（水銀ランプの光の内、420 nm 未満の光をカットオフ）の照射下で測定された ESR スペクトルである。

図 6 は、製造例 5 の生成物（可視光応答型材料）の真空中、77 K、420 nm 以上の波長を有する光（水銀ランプの光の内、420 nm 未満の光をカットオフ）の照射下で測定された ESR スペクトルである。

図 7 は、製造例 6 の生成物（可視光応答型材料）の真空中、77 K、420 nm 以上の波長を有する光（水銀ランプの光の内、420 nm 未満の光をカットオフ）の照射下で測定された ESR スペクトルである。

発明を実施するための最良の形態

[フッ素コーティング用組成物]

本発明の歯牙のフッ素コーティング用組成物は、フッ素含有化合物及び光触媒を含む。フッ素含有化合物は、歯牙のフッ素コーティング用に従来使用されてい

る物をそのまま使用することができ、例えば、フッ化ナトリウム、フッ化リン酸ナトリウム等を挙げることができるが、フッ化第1スズ、酸性フッ素リン酸溶液、フッ化アンミン銀等も適宜利用できる。光触媒は紫外線応答型酸化チタンまたは可視光応答性酸化チタンであることができる。紫外線応答型酸化チタンは、例えば、市販の ST-01 (石原産業株式会社製) 及び P25 (日本アエロジル製) 等であることができる。

フッ素含有化合物及び光触媒の含有量は適宜決定できるが、例えば、フッ素含有化合物が 0.1 ~ 90 重量%、好ましくは 1 ~ 30 重量%、光触媒が 0.1 ~ 30 重量%、この 1 ~ 10 重量%である。

上記本発明のフッ素コーティング用組成物は、溶液またはゲル等の形態であることができ、上記フッ素含有化合物及び光触媒以外に、ゲル剤、緩衝剤、水、溶剤、香料、安定剤等の適宜のいずれも公知の成分をさらに含有することができる。

本発明のフッ素コーティング用組成物で使用する可視光応答性光触媒は、例えば、少なくともアナターゼ型酸化チタンを含む酸化チタンであり、かつ真空中、77 Kにおいて420 nm以上の波長を有する光の照射下で測定されたESRにおいて、g値が2.004 ~ 2.007である主シグナル（最も強度が強いシグナル）とg値が1.985 ~ 1.986及び2.024である2つの副シグナル（主シグナルよりは強度が低いシグナル）が観測されるものである可視光応答型材料であることができる。さらに、この可視光応答型材料は、上記3つのシグナル（主シグナル及び2つの副シグナル）が真空中、77 K、暗黒下においては微

小に観測されるか、又は実質的に観測されない。

尚、ここで、E S Rに使用される420 nm以上の波長を有する光は、高圧水銀ランプ（例えば、500 W）からの光を420 nmより短波長の光をカットするフィルター（L-42）を透過させて得られた光である。

また、この可視光応答型材料では、真空中、77 Kにおいて455 nm以上の波長を有する光（Xe ランプ（例えば、150 W）からの光を455 nmより短波長の光をカットするフィルター（GG 455））を透過させて得られた光の照射下で測定されたE S Rにおいても、g 値が2.004～2.007である主シグナル（最も強度が強いシグナル）とg 値が1.985～1.986及び2.024である2つの副シグナル（主シグナルよりは強度が低いシグナル）が観測される場合がある。

あるいは、本発明のコーティング用組成物で使用する可視光応答型材料は、例えば、W000/10706 に記載された安定した酸素欠陥を有する二酸化チタンからなる可視型光触媒であることもできる。W000/10706 に記載された可視型光触媒のE S Rスペクトルは、真空中、77 K、暗黒下で測定されたE S Rにおいて、g 値が2.003～2.004のシグナルのみを有する。上記可視光応答型材料とW000/10706 に記載された可視型光触媒とは異なるスペクトルを有し異質のものであるが、いずれも、420 nmを超える波長の可視光線、好ましくは450 nmを超える波長の可視光線に対して活性を有する。

以下、可視光応答型材料の内、代表的なものについて説明する。

本発明で使用する可視光応答型材料は、アナターゼ型酸化チタンを主成分とす

る酸化チタンであり、アナターゼ型酸化チタン以外に非晶質の酸化チタンを含むものであるか、またはルチル型酸化チタンを主成分とする酸化チタンであり、ルチル型酸化チタン以外に非晶質の酸化チタンを含むものであることもできる。また、アナターゼ型酸化チタンやルチル型酸化チタンも、必ずしも高い結晶性を有するものでなくてもよい。

また、アナターゼ型酸化チタンを主成分とする酸化チタンからなる可視光応答型材料を構成する前記酸化チタンは、チタンと酸素とが不定比であることができ、具体的には、チタンに対する酸素の量が、二酸化チタンにおける化学量論比(理論値 2.00)より少なくても良い。上記可視光応答型材料中の酸化チタンは、例えば、チタンに対する酸素のモル比が、2.00未満、例えば、1.00～1.99、または1.50～1.95であることができる。上記可視光応答型材料中の酸化チタンにおけるチタンに対する酸素のモル比は、例えば、X線光電子分光法を用いて測定することができる。また、可視光応答型材料は、窒素及び窒素由来の化合物を含んでいても、含んでいなくてもよい。

上記可視光応答型材料の真空中、77 Kで測定されたESRの典型的なスペクトルを図1に示す。図中、上段は暗黒下でのスペクトルであり、中段が420 nm以上の波長を有する光(水銀ランプの光の内、420 nm未満の光をカットオフ)の照射下でのスペクトルである。下段は、420 nm未満の光をカットオフせずに水銀ランプの光を照射した場合のスペクトルである。尚、上段、中段及び下段は、いずれも同一のゲイン(GAIN)の下で測定した結果である。

図1の上段のスペクトルでは、 g 値が2.004～2.007である主シグナルは、微小に観測されるが、 g 値が1.985～1.986及び2.024である2つの副シグナルは、実質的に観測されない。さらに、図1の上段のスペクトルと中段のスペクトルを比較すると明らかに、中段のスペクトルにおいては、 g 値が2.004～2.007である主シグナル、並びに g 値が1.985～1.986及び2.024である2つの副シグナルは、上段のスペクトルにおけるより強度が相当に大きい。また、図1の中段と下段のスペクトルを比較すると明らかに、 g 値が2.004～2.007である主シグナル、並びに g 値が1.985～1.986及び2.024である2つの副シグナルの強度は、いずれも、照射光中に420 nm未満の光を含んでいてもいなくても実質的に相違しない。

さらに上記可視光応答型材料は、図2に示すように、真空中、常温において、暗黒下では、 g 値が2.004～2.007である主シグナルは、微小に観測されるが、 g 値が1.985～1.986及び2.024である2つの副シグナルは、実質的に観測されない。さらに、真空中、常温において、420 nm以上の波長を有する光照射下及び420 nm未満の光をカットオフしない水銀ランプの光照射下におけるESRにおいては、前記3つのシグナルが測定される物であることがわかる。図2中、上段は暗黒下でのスペクトルであり、中段が420 nm以上の波長を有する光（水銀ランプの光の内、420 nm未満の光をカットオフ）の照射下でのスペクトルである。下段は、420 nm未満の光をカットオフせずに水銀ランプの光を照射した場合のスペクトルである。尚、上段、中段及び下段は、いずれも同一のゲイン（GAIN）の下で測定した結果である。

上記可視光応答型材料は、真空中、77 Kにおいて420 nm以上の波長を有する光の照射下で測定されたにおいて、上記シグナルに加えて、g値が2.009～2.010である副シグナルをさらに有することもできる。g値が2.009～2.010である副シグナルは、図1の中段のESRスペクトルに示されている。

上記可視光応答型材料は、上記のように、特徴的なESRシグナルを有する物であるが、それと同時に、着色を有する物でも有り、例えば、600 nmの波長の光に対する反射率を1（又は100%）としたときに、450 nmの波長の光に対する反射率が0.85（又は85%）以下、好ましく0.80（又は80%）以下、より好ましく0.70（又は70%）以下であることができる。着色が大きいほど、可視光応答活性が強くなる傾向がある。ここにおける反射率は分光光度計で測定された結果である。尚、反射率はカラーアナライザーでも測定できるが、精度の点で優れていることから、上記反射率の評価には分光光度計を用いる。

上記可視光応答型材料は、上記のように、特徴的なESRシグナルを有する物であるが、それに加えて、可視光領域の光に対してNOの酸化活性を有するものである。具体的には、少なくとも波長520 nm及びそれ以下の波長の可視光を照射することによりNOの酸化活性を発現する。より好ましい材料では、波長570 nm及びそれ以下の波長の可視光を照射することによりNOの酸化活性を発現する。

上記可視光応答型材料は、非晶質または不完全な結晶質の酸化チタン（含水酸

化チタンを含む) 及び/又は水酸化チタンを原料として製造することができる。

この原料チタン化合物は、硫酸法や塩化物法等の湿式法で得られる物であることができる。より具体的には、原料チタン化合物は、塩化チタンまたは硫酸チタンを水酸化アンモニウムで加水分解して得られたものであることができる。あるいは、原料チタン化合物は、チタンアルコキシドを水で加水分解して得られたものであるか、または、チタンアルコキシドを水酸化アンモニウム水溶液で加水分解して得られたものであることができる。但し、原料価格が安価であるという観点からは、工業的生産においては、塩化チタンまたは硫酸チタンを水酸化アンモニウムで加水分解して得られたものであることが好ましい。そこで、以下、塩化チタンまたは硫酸チタンを水酸化アンモニウムで加水分解する場合について説明する。

上記加水分解は、例えば、塩化チタン水溶液または硫酸チタン水溶液に水酸化アンモニウム水溶液を連続的または断続的に添加して行うか、または水酸化アンモニウム水溶液に塩化チタン水溶液または硫酸チタン水溶液を連続的または断続的に添加して行うことができる。塩化チタン水溶液、硫酸チタン水溶液及び水酸化アンモニウム水溶液の濃度は、適宜決定できる。この加水分解は、反応液の最終的なpHが5以上の液性になるように水酸化アンモニウムの添加量を調整して行うことが適当である。塩化チタンは、三塩化チタン、四塩化チタンなどであっても良く、これらの混合物を用いてもよい。上記加水分解は、例えば、0℃～100℃、好ましくは20～80℃の範囲の温度で行うことができるが、常温での加水分解が、比較的結晶性が低い、または非結晶質の二酸化チタンが得られるという観点から好ましい場合がある。

塩化チタンまたは硫酸チタンの水酸化アンモニウムによる加水分解物は、水または水酸化アンモニウム水溶液で洗浄した後に原料チタン化合物として用いることが好ましい。加水分解物の水または水酸化アンモニウム水溶液による洗浄は、例えば、加水分解物を含む反応液を濾過し、濾過物として得られた加水分解物に水または水酸化アンモニウム水溶液をさらに通過させることで行うことができる。この方法は、濾過された加水分解物にそのまま水または水酸化アンモニウム水溶液を加え、濾過すれば良いことから操作が容易であり好ましい。加水分解物の水または水酸化アンモニウム水溶液による洗浄は、上記以外に、例えば、加水分解物の濾過物を水または水酸化アンモニウム水溶液に再度懸濁させ、得られた懸濁物を濾過することにより行うことができる。水または水酸化アンモニウム水溶液中での洗浄は、加水分解時に生成する塩化アンモニウムまたは硫酸アンモニウム等のアンモニウム塩の残存量が適当量まで低下するように行うことができ、複数回行うこともできる。

また、非晶質または不完全な結晶質の二酸化チタンは、市販品を用いても良く、例えば、石原産業製の ST-01 または C-02 のような不完全な結晶質の二酸化チタンであってもよい。

上記製造方法では、非晶質または不完全な結晶質の酸化チタン等の原料チタン化合物をアンモニア又はその誘導体の存在下で加熱する。アンモニアは液体であっても気体であってもよい。アンモニアガスを用いる場合、原料チタン化合物をアンモニアガス雰囲気下加熱する。また、アンモニア誘導体としては、例えば、水酸化アンモニウムや塩化アンモニウム等のアンモニウム塩を挙げることができ、

例えば、原料チタン化合物を水酸化アンモニウムや塩化アンモニウムの共存下で加熱する。

原料チタン化合物のアンモニア又はその誘導体の存在下での加熱は、加熱により生成する材料の波長 450 nm における光の吸収が、原料チタン化合物の波長 450 nm における光の吸収より大きい時点で前記加熱を終了させることにより行う。通常、原料チタン化合物は白色であり、波長 450 nm における光の吸収は 10 % 前後である。それに対して、原料チタン化合物をアンモニア又はその誘導体の存在下で加熱すると、徐々に黄色に着色する。しかし、この着色はある時点をピークに薄らぎ、ついには原料チタン化合物と同程度の吸収を示す物となる。原料チタン化合物の種類や共存させるアンモニア（誘導体）の種類と量、加熱温度及び時間等により異なるが、波長 450 nm における光の吸収は最大で 60 % 前後に達する場合もある。可視光応答型材料の特性は、波長 450 nm における光の吸収強度により一義的に決まるものではないが、波長 450 nm における光の吸収が 15 % 以上（反射率 85 % 以下）である場合、明らかに可視光応答性を示す材料となる。従って、上記加熱処理は、600 nm の波長の光に対する反射率を 1（又は 100 %）としたときに、450 nm の波長の光に対する反射率が 0.85（又は 85 %）以下、好ましく 0.80（又は 80 %）以下、より好ましく 0.70（又は 70 %）以下となる条件に設定することが好ましい。ここにおける反射率は分光光度計で測定された結果である。

上記加熱の条件は、必ずしも温度だけで規定はできないが、用いる温度としては例えば 250～550℃ の範囲の温度であることができる。420 nm 及び 470 n

mの波長の光によるNO_xの除去率は、300～450℃の範囲での加熱で比較的高く、325～425℃の範囲での加熱でより高くなる傾向があり、さらに520nm及び570nmの波長の光によるNO_xの除去率は、325～450℃の範囲での加熱で比較的高く、350～425℃の範囲での加熱でより高くなる傾向がある。従って、可視光領域でのNO_xの除去率が高いという点では、350～425℃の範囲での加熱が最も好ましい。

また、加熱時間は、520nm及び570nmの波長の可視光領域の光に対するNO_xの除去率が良好になるという観点から、30分以上、好ましくは1時間以上であることが適当である。また、加熱時間が1時間より長くなってもNO_x除去率に大きな変動はみかられないことから、長くても3時間程度である。

また、この加熱は常圧下で行うことができる。また、加熱時間は、加熱により生成する材料の波長450nmにおける光の吸収を目安に適宜決定できる。

上記加熱は、当分野で通常用いられているロータリーキルン、トンネルキルン、マッフル炉などを用いることができる。加熱により酸化チタンの個々の粒子が凝集したり、焼結したりした場合には、必要に応じて粉碎器により粉碎してもよい。

また、上記のように加熱して得られた材料を、必要により水又は水溶液で洗浄することができる。この洗浄により、得られる可視光応答型材料の可視光応答性を改善できる場合がある。また、条件によっては、洗浄することなしに良好な可視光応答性を有する材料が得られる場合もある。

非晶質または不完全な結晶質の酸化チタン（加熱前の原料チタン化合物）が、

例えば、塩化チタンを水酸化アンモニウムで加水分解して得られたものである場合、加水分解物に相当量の塩化アンモニウムが残存しており、その結果、上記のように非晶質または不完全な結晶質の二酸化チタンを所定温度で加熱することにより可視光応答型材料に変換することが可能になる。しかるに、加熱処理後も相当量の塩化アンモニウムが得られる材料に残存する場合がある。その様な場合には、水または適当な水溶液を用いて洗浄することで、塩化アンモニウムを除去し、可視光応答型材料の可視光応答性を改善できる場合がある。

さらに、この場合、加熱して得られた材料の水又は水溶液での洗浄は、洗浄した後に材料から分離した水又は水溶液のpHが例えば、3.5以上（pH 3.5～7）となるように行うか、または洗浄した後に材料から分離した水又は水溶液中に含まれる塩素イオン量（塩化チタンを加水分解物の原料とする場合）または硫酸イオン量（硫酸チタンを加水分解物の原料とする場合）が減少するように行うことが好ましい。

上記可視光応答型材料は、通常、粉末として得られる。得られた粉末は必要により、粉碎等を行い粒度を調整することもできる。

上記可視光応答型材料には、用途に応じてその表面及び／又は内部にケイ素、アルミニウム、スズ、ジルコニウム、アンチモン、リン、白金、金、銀、銅、鉄、ニオブ、タングステン、タンタルなどの元素やそれらを含む化合物を被覆したり、担持したり、或いはドーブしたりすることもできる。但し、歯科用漂白剤として使用する場合は、歯牙等への影響を考慮して添加する元素を選択する。

上記可視光応答型材料には、窒素元素を含むルチル型酸化チタンであって、波長470 nm以上の光の作用により活性を有する光応答性材料も包含する。特に、この光応答性材料は、波長500 nm以上の光の作用によっても活性を有する。また、この光応答性材料は、場合によっては、光源のピーク波長が630 nmであって、半値幅が20 nmである光の作用によっても活性を有する。

上記光応答性材料の活性は、例えば、NO_x酸化活性（NO除去活性）を測定することにより評価することができる。NO_x酸化活性（NO除去活性）の測定方法は、例えば、光源として300 Wキセノンランプを用い、日本分光製照射装置により半値幅20 nmとした単色光を光源として用いることができる。単色光のピーク波長は、例えば、波長360 nm、420 nm、470 nm、520 nm、570 nm、630 nmとすることができる。

さらに上記光応答性材料は、場合によっては、光源のピーク波長が570 nmであって、半値幅が20 nmである光の作用によっても、NO₂生成活性を有する。

また、本発明のコーティング用組成物で使用する可視光応答性光触媒としては、可視光照射下で活性を示し、より具体的には、少なくとも400～600 nmの可視光照射下でNO_x酸化活性を有する光応答性材料を挙げることができる。従来のルチル型酸化チタンは、400 nm付近の可視光線に対しては、ある程度の活性を有する。例えば、触媒学会参照触媒JRC-TIO-3（ルチル）は表5にデータを示す様に、470 nmまでの波長域では弱いながらも活性を示すが、500 nmを超える波長域では活性を示さない。470 nm以上の波長域、特に

500 nmを超え、600 nm付近までの波長域の可視光線に対して光触媒活性を示す材料はこれまでに知られていない。

上記触媒学会参照触媒 JRC-TIO-3（ルチル）は、波長360 nmの光を照射した時に得られるNO_x酸化活性（NO除去活性）を基準にするとすると、波長470 nmの光を照射した時に得られるNO_x酸化活性（NO除去活性）は約10%であり、波長520 nmの光については全く活性を示さない。それに対して、上記光応答性材料は、少なくとも360 nm～570 nmの範囲の上記単色光を使用した場合にNO_x酸化活性（NO除去活性）が見られ、場合によっては波長630 nmの単色光を光源として場合であってもNO_x酸化活性（NO除去活性）を示す。

具体的には、波長360 nmの光を照射した時に得られるNO_x酸化活性（NO除去活性）を基準にすると、波長470 nmの光を照射した時に得られるNO_x酸化活性（NO除去活性）は約80であり、波長520 nmの光については約50%であり、波長570 nmの光については約10%である。

上記光応答性材料は、窒素元素を含むルチル型酸化チタンである。窒素元素を含むことは、例えば、X線光電子分光法による測定において、Ti-Nの結合が観測されることで確認できる。窒素元素の含有量は、X線光電子分光法による測定において観測されるチタンと結合している窒素の1s電子に帰属されるピークの面積から求めることができる。窒素元素の含有量は、光応答性材料が可視光応答性を有するように適宜選択することができる。

例えば、(Ti₂p₃/2) 及び (Ti₂p₁/2) の面積を100とした場

合、(N 1 s) の面積が、例えば、0.01～10 の範囲であることができ、0.1～5 の範囲であることもできる。

また、上記光応答性材料がルチル型酸化チタンであることは、原料として用いる酸化チタンがルチル型であること、及び光応答性材料のXRDによる測定によって確認できる。

さらに上記光応答性材料は、チタンと酸素及び窒素とが、ほぼ化学量論比である。チタンと酸素及び窒素とが、ほぼ化学量論比であることは、例えば、X線光電子分光法により得られるチタンの2p電子に帰属されるピークの面積に対する、チタンと結合している酸素の1s電子に帰属されるピークの面積並びにチタンと結合している窒素の1s電子に帰属されるピークの面積の比 $((O\ 1s + N\ 1s) / Ti\ 2p)$ により特定できる。そして、本発明で使用する光応答性材料は、面積比 $(O\ 1s + N\ 1s) / Ti\ 2p$ が、例えば1.95以上、2.05以下である。より好ましい面積比 $(O\ 1s + N\ 1s) / Ti\ 2p$ は、1.97～2.03の範囲である。

上記光応答性材料は、ルチル型酸化チタンを窒素プラズマで処理することを含む方法により製造することができる。

上記方法で使用するルチル型酸化チタンは、湿式法で製造されたルチル型酸化チタン、乾式法で製造されたルチル型酸化チタンのいずれであってもよい。

この材料は、例えば、ルチル型酸化チタンを窒素プラズマ処理する方法であって、好ましくは、処理系内への大気への侵入が実質的にない状態で上記処理を行う方法より得ることができる。

窒素プラズマ処理は、電磁波、例えば、マイクロ波やラジオ波を照射した減圧状態においたルチル型酸化チタンに、窒素ガスを導入することで窒素プラズマを発生させ、このプラズマにルチル型酸化チタンを所定時間暴露することで行うことができる。上記減圧状態は、例えば10トール以下であることができ、2トール以下であることもできる。電磁波の出力は、処理するルチル型酸化チタンの量やプラズマの発生状態を考慮して適宜決定できる。窒素ガスの導入量は、減圧状態やプラズマの発生状態を考慮して適宜決定できる。また、ルチル型酸化チタンの窒素プラズマへの暴露時間は、ルチル型酸化チタンに導入される窒素元素量と光（特に可視光線）応答性を考慮して適宜決定する。

この製造方法は、プラズマ処理系内への大気の侵入が実質的にない状態で行うことが好ましく、プラズマ処理系内への大気の侵入が実質的にない状態とは、密閉された系の真空度が1トール変化するのに少なくとも10分を要する状態を意味する。大気の侵入が少ない程、ルチル型酸化チタンへの窒素元素の導入は容易になると推察されている。また、上記窒素プラズマは、所望により、窒素以外のガスを含むこともできる。

また、この材料の製造は、粉体のみならず、適当なバインダーを用いて、または用いずに基板に固定したルチル型酸化チタン等を対象とすることもできる。

また、この光応答性材料は、ルチル型酸化チタンに窒素をイオン注入することを含む方法によっても製造することが可能である。

上記方法で使用するルチル型酸化チタンは、湿式法で製造されたルチル型酸化

チタン、乾式法で製造されたルチル型酸化チタンのいずれであってもよい。

イオン注入法は、半導体産業で使用されている方法及び装置を用いて行うことができる。尚、イオン注入の条件は、注入すべき窒素イオンの量及びルチル型酸化チタンの状態等により適宜決定できる。

[歯牙のフッ素コーティング方法]

本発明の歯牙のフッ素コーティング方法は、歯牙の表面に上記本発明のフッ素コーティング用組成物を塗布し、この塗布物に光を照射することを含む。歯牙の表面へのフッ素コーティング用組成物を塗布は、へらや刷毛等で行うか、予めフッ素コーティング用組成物を基材（好ましくは光透過性を有する物）に塗布または含浸させたものを張り付けること等により行うことができる。

歯牙の表面へのフッ素コーティング用組成物を塗布量は、歯牙との接触面でのみ実質的効果が得られることから、多ければ効果が高いというものではなく、むしろ光の透過を妨げない程度の厚さに行うことが適当である。

照射する光は、フッ素コーティング用組成物に含まれる光触媒の種類に応じて適宜決定できる。上記光触媒が、可視光応答性酸化チタンの場合、上記照射する光は、波長420nm以上の成分を含む光であり、好ましくは、波長420nm～600nmの成分の少なくとも一部を含む光であることが適当である。例えば、波長450nm～600nmの成分の少なくとも一部を含む光であってもよい。光、特に波長420nm以上の成分を含む光は、例えば、光重合器、発光ダイオード、若しくはハロゲンランプからの光またはプラズマ光であることができる。光重合器は、歯科用樹脂（レジン）の硬化用に使用される可視光重合用光重合器

であることができる。また、発光ダイオードは、420 nm以上の可視光領域に発光波長を有するか、可視光領域のみに発光波長を有する発光ダイオードである。そのような発光ダイオードとしては、例えば、紫色発光ダイオード、青色発光ダイオード、緑色発光ダイオード、黄色発光ダイオード、または白色発光ダイオードを挙げることができる。紫色発光ダイオードは紫外領域から可視光領域に発光波長を有する。また、青色発光ダイオード、緑色発光ダイオード、黄色発光ダイオード、または白色発光ダイオードは、可視光領域のみに発光波長を有する。青色発光ダイオード（BLUE）、緑色発光ダイオード（GREEN）、及び白色発光ダイオード（WHITE）の発光スペクトルを図4に示す。

また、発光ダイオードを組み込んだ歯科用照射装置として、例えば、特開2000-217844号公報に記載の装置を使用できる。この歯科用光照射装置は、歯列前面に沿って湾曲して配置された複数の発光ダイオードを用いて、歯列全体に均一に光を照射し、脱色する歯科用照射装置である。

本発明の歯牙のフッ素コーティング方法によれば、エナメル質、セメント質、象牙質のいずれにもフッ素コーティング効果がある。さらに、歯牙がフッ素コーティングされるだけでなく、歯牙表面硬度が高まる。副次的に、歯牙のしみる感覚（知覚過敏）も低減または消去することができる場合も有る。

実施例

以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例1

(歯のフッ化コーティング)

2 % フッ化ナトリウム・リン酸溶液 (フロアーゲル 輸入元: 白水貿易) 0.5 g と製造例 3 で製造した可視光応答型酸化チタン 20 mg を加え、十分に混練りした後、被験者 A の歯牙 (歯牙 α とする) に 0.5 mm 程度になるように均一に塗布した。塗布後、市販の光重合装置 (デントレード社製 D-LUX10) を用いて、1 分間光を歯牙 α 表面に照射した。

その結果、光照射面は、目視で上記処理前と比し、より自然なつやが出た。また、硬度が鉛筆強度で 2 ~ 3 上昇した。被験者 A は、水を含むと歯牙 α がしみたが、その感覚が消失した。

製造例 1

四塩化チタン (関東化学株式会社製、特級) 500 g を純水の氷水 (水として 2 リットル) に添加し、攪拌し、溶解し、四塩化チタン水溶液を得た。この水溶液 200 g をスターラーで攪拌しながら、約 50 ml のアンモニア水 (NH_3 として 13 wt % 含有) をできるだけ速やかに加えた。アンモニア水の添加量は、水溶液の最終的な pH が約 8 になるように調整した。これにより水溶液は白色のスラリー状となった。さらに攪拌を 15 分間続けた後、吸引濾過器で濾過した。濾取した沈殿は 20 ml のアンモニア水 (NH_3 として 6 wt % 含有) に分散させ、スターラーで約 20 時間攪拌した後、再度吸引濾過して、白色の加水分解物を得た。

得られた白色の加水分解物を坩堝に移し、電気炉を用い、大気中 400 °C で 1 時間加熱し、黄色の生成物を得た。

得られた生成物のXRDの測定結果を図3の上段に示す。併せて、白色の加水分解物を50℃で乾燥してもののXRDの測定結果も図3の下段に示す。この結果から、白色の加水分解物を50℃で乾燥したものは、アモルファスであり、得られた生成物がアナターゼ型二酸化チタンであることが分かる。

得られた生成物と白色の加水分解物を50℃で乾燥したものの吸収スペクトルを、積分球を取り付けた日立自記分光光度計(U-3210)により、以下の条件で測定した。

scan speed : 120nm/min、

response : MEDIUM、

band pass : 2.00nm、

リファレンス : 硫酸バリウム

その結果、得られた生成物の700nmにおける反射率を100%としたときの450nmにおける反射率が61%であったのに対し、白色の加水分解物を50℃で乾燥してものは、700nmにおける反射率を100%としたときの450nmにおける反射率は95%であった。

また、得られた生成物のESRスペクトルを測定した。測定は、真空中(0.1 Torr)、77K又は常温で行った。測定条件は以下の通りである。

〔基本的パラメーター〕

測定温度 77K又は常温

フィールド 324mT ± 2.5mT

走査時間 4分

Mod. 0.1mT

レシーバー・ゲイン 10～100 (測定感度)

タイムコンスタント 0.1秒

光源 高圧水銀ランプ 500W

フィルター L-42

〔試料作成〕

真空脱気 1時間以上

〔g 値の計算〕

Mn²⁺マーカー ($g_{mn}=1.981$ (高磁場側から3本目)) を基準として

$$g = g_{mn} \times H_{mn} / (H_{mn} + \Delta H)$$

H_{mn} : Mn²⁺マーカーの磁場、 ΔH : H_{mn} からの磁場の変化量

図1 (測定温度7.7 K) 及び図2 (測定温度常温) に、上段に暗黒下でのESRスペクトル、中段に420 nm以下の光 (500 Wの高圧水銀ランプを使用) をカットするフィルター (L-42) を介して光照射した状態で測定したESRスペクトル、下段に420 nm以下の光をカットするフィルター (L-42) を使用せずに500 Wの高圧水銀ランプを使用して光照射した状態で測定したESRスペクトルをそれぞれ示す。

図1の上段と中段のスペクトルを比較すると明らかに、中段のスペクトルにおいて、g値が2.004～2.007である主シグナル、並びにg値が1.985～1.986及び2.024である2つの副シグナルは、上段のスペクトルにおけるより強度が大きかった。また、図1の中段と下段のスペクトルを比較すると明らかに、g値が2.004～2.007である主シグナル、並びにg値が1.

9 8 5 ~ 1 . 9 8 6 及び 2 . 0 2 4 である 2 つの副シグナルの強度は、いずれも、照射光中に 4 2 0 nm 以下の光を含んでいても実質的に相違しなかった。

さらに図 2 に示すように製造例 1 の可視光応答型材料は、前記 3 つのシグナルが大気中、常温、暗黒下及び 4 2 0 nm 以上の波長を有する光照射下における E S R においても測定される物であった。

尚、白色の加水分解物を 5 0 °C で乾燥してものには、g 値が 2 . 0 0 4 ~ 2 . 0 0 7 である主シグナル、並びに g 値が 1 . 9 8 5 ~ 1 . 9 8 6 及び 2 . 0 2 4 である 2 つの副シグナルは、いずれの E S R 測定条件においても観測されなかった。

製造例 2

製造例 1 で得られた粉末 3 g を 1 0 0 m l の純水に懸濁しマグネチックスターラーを用い、1 時間攪拌した。得られた溶液は吸引濾過を行った。濾紙上に残った試料を再度純水に攪拌し、吸引濾過を行った。濾過は、ろ液が p H 試験紙で 6 ~ 7 になるまで 3 回繰り返し行った。

得られた粉末は、1 1 0 °C に設定した乾燥器内に一昼夜放置し、乾燥させて可視光応答型材料を得た。

製造例 3

3 0 0 リットルの反応容器（冷却及び攪拌が可能）内に満たした温度 0 °C の水 2 0 7 k g に四塩化チタン 2 3 k g を徐々に加えた。このとき水溶液の温度は、最高 6 °C であった。塩化チタン攪拌を 2 日間行い透明な四塩化チタン水溶液を作

成した。作成した四塩化チタン水溶液を攪拌しながら 12.5%アンモニア水を滴下すると、この溶液は徐々に白濁した、アンモニア水の量は、白濁した溶液が pH 8 となるように調整した。

白濁した溶液は、吸引濾過を行った。濾紙上に残った白色の沈殿物は、131 kg であった。白色の沈殿物は、200 kg のアンモニア水 (NH_3 として 6%) に分散させたのち、24 時間攪拌し、吸引濾過を行った。濾過後白色の沈殿物は、108 kg であった。白色の沈殿物は、50℃に設定した強制送風式棚型乾燥機にいれ、4 日間乾燥を行った。乾燥後試料は、17 kg であった。

乾燥試料をアルミナ坩堝 (20×20×5 cm) に 1 kg 入れ、ガス炉内に設置し、試料表面に熱電対を置き、試料の温度が 400℃となるようにして、1 時間焼成した。

作成した粉末 3 g を 100 ml の純水に懸濁しマグネチックスターラーを用い、1 時間攪拌した。得られた溶液は吸引濾過を行った。濾紙上に残った試料を再度純水に攪拌し、吸引濾過を行った。濾過は、ろ液が pH 試験紙で 6~7 になるまで 3 回繰り返し行った。

得られた粉末は、110℃に設定した乾燥器内に一昼夜放置し、乾燥させて可視光応答型材料を得た。

製造例 4 (硫酸チタンからの可視光応答材料の製造方法 (1))

硫酸チタン (IV) 溶液として、硫酸チタン (IV) 水溶液 (関東化学 (株) 製商品名: 硫酸チタン (IV) (鹿 1 級、硫酸チタン (IV) を 24 重量%以上含有する水溶液)) の原液をそのまま用いた。この水溶液 50 g をスターラーで混ぜながら、アンモニア水 (アンモニア原液: 水 = 1 : 1) 58 ml をビュレットでできるだけ速

やかに加えながら攪拌を続けたところ、白濁が始まり徐々に結度が高まった。さらにアンモニア水を加え、万能試験紙でpHが7になるよう調整した。24時間経過後に吸引濾過器で濾過した。濾紙についた白色物は、pHが11に調整したアンモニア水中で攪拌し、再度濾過することを8回繰り返し、洗浄を行い、白色の粉末を得た。得られた粉末は、50℃で乾燥して、試料粉末を得た。得られた加水分解物(試料粉末)のBET表面積は、 $308.7 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。得られた試料粉末8gを坩堝に入れ、電気炉に移し、400℃で60分間焼成し、BET表面積が、 $89.4 \text{ m}^2/\text{g}$ の明るい黄色の粉末を6.3g得た。この粉末をX線回折(XRD)試験の結果、アナタース型酸化チタンが含まれていることが分かる。さらに、X線光電子分光分析装置(アルバックファイ(株)製商品名:Quantum 2000)により測定したX線光電子分光法(XPS)試験の結果、得られるチタンの2p電子に帰属されるピークの面積と、酸素の1s電子に帰属されるピークの面積とから算出される酸素元素とチタン元素との存在比(O/Ti)は、上記粉末の結晶構造には酸素欠損があることを示した。この酸素欠損により、粉末Aは、明るい又は淡い黄色に着色し、可視光活性(光触媒活性)であると考えられる。

得られた粉末のESRスペクトルを測定した。測定は、真空中(0.1 Torr) 77Kで行った。測定条件は製造例1と同様である。

図5(測定温度77K)に、420nm以下の光(500Wの高圧水銀ランプを使用)をカットするフィルター(L-42)を介して光照射した状態で測定したESRスペクトルを示す。尚、暗黒下でのESRスペクトルも測定したが、実質的にシグナルは観測されなかった。

図5に示すスペクトルでは、 g 値が2.004～2.007である主シグナル、並びに g 値が1.985～1.986及び2.024である2つの副シグナルが観測された。

尚、白色の加水分解物を50℃で乾燥してものには、 g 値が2.004～2.007である主シグナル、並びに g 値が1.985～1.986及び2.024である2つの副シグナルは、いずれのESR測定条件においても観測されなかった。

製造例5（硫酸チタンからの可視光応答材料の製造方法（2））

24%硫酸チタン溶液（関東化学製、鹿一級）50 gを蒸留水400 mLに加え、マグネチックスターラーで攪拌する。そこに、濃アンモニア水（28%、関東化学、特級）を加えて中和反応を行う。中和反応後はpH 7に調製し、15分攪拌する。この時スターラーが回らなくなる時があるので、蒸留水を加える（200 mL）。15分後攪拌を止めた後にしばらく放置し、上澄み液を捨てる。濾過はヌッチェにて行い、この時2Lのアンモニア水（5:95）で洗浄する。この作業はろ紙上でケーキ状になったところでアンモニア水を追加する方法である。その後得られたものを60℃、24時間乾燥させ、400℃、1時間で焼成を行って本発明の可視光応答型材料を得た。

上記で作製した試料を0.2 gガラスプレート（6×6 cm）にそれぞれ塗布したものを、パイレックスガラス製反応容器（内径160 mm、厚さ25 mm）内に設置した。光源には、300 Wクセノンランプを用いた照射装置（日本分光（株）製商品名：SM-5型CT-10）により、半値幅20 nmの単光色として、光を照射した。この反応容器に湿度0% RHの模擬汚染空気（NO：1 ppm）を1.

5 リットル／分の流速で連続的に供給し、反応出口におけるNO及びNO₂の濃度変化をモニターした。NOの濃度は、オゾンを用いた化学発光法により測定した。1時間のモニターの値の累積値から各測定波長におけるNO_xの除去率(%) (=NO減少率－NO₂生成率)を求めた。尚、NO濃度の測定には、Monitor labs Inc. 製、Nitrogen Oxides analyzer Model 8840 を用いた。

測定結果を表1示す。

表 1

波長 (nm)	NO 減少率 (%)	NO ₂ 生成率 (%)	NO _x 除去率 (%)
570	1.2	0	1.2
520	9.8	1.2	8.6
470	21.5	4.3	17.2
420	22.2	5.5	16.6
360	28.5	10.3	18.2

得られた材料のESRスペクトルを測定した。測定は、真空中(0.1 Torr) 77 Kで行った。測定条件は製造例1と同様である。

図6(測定温度77 K)に420 nm以下の光(500 Wの高圧水銀ランプを使用)をカットするフィルター(L-42)を介して光照射した状態で測定したESRスペクトルを示す。

図6に示すスペクトルでは、g値が2.004～2.007である主シグナル、並びにg値が1.985～1.986及び2.024である2つの副シグナルが

観測された。

尚、白色の加水分解物を 50℃で乾燥してものには、 g 値が 2.004～2.007 である主シグナル、並びに g 値が 1.985～1.986 及び 2.024 である 2 つの副シグナルは、いずれの ESR 測定条件においても観測されなかった。

製造例 6（アルコキシドからの製造方法）

純水 200g に攪拌しながらチタンイソプロポキシド 30g を徐々に加えた（水とチタンイソプロポキシドモル比＝約 10：1）。得られた溶液を約 30 分攪拌した後、沈殿物（加水分解物）を濾取し、沈殿物（加水分解物）は、純水に懸濁させて 1 日攪拌したものを濾過し、110℃で乾燥し、400℃で 1 時間焼成した。得られた白色の粉末を試料 A とする。

沈殿物（加水分解物）を純水に懸濁させて 1 日攪拌する代わりに、アンモニア水（アンモニアの濃度：6%）に沈殿物（加水分解物）を懸濁させて 1 日攪拌した使した以外は、上記操作と同様にして、黄色粉末を試料 B とする。

試料 A 及び B の NO 活性を前記試験方法と同様にして測定した。結果を以下の表 2 に示す。

表 2

NO 活性

試料 A

波長 (nm)	NO 除去率 (%)	NO ₂ 生成率 (%)	NO _x 除去率 (%)
570	0	0	0
520	0.7	0	0.7
470	1.4	0	1.4
420	1.9	0	1.9
360	16.0	2.5	13.5

試料 B

波長 (nm)	NO 除去率 (%)	NO ₂ 生成率 (%)	NO _x 除去率 (%)
570	1.0	0	1.0
520	4.7	0	4.7
470	15.6	3.4	12.2
420	16.4	4.6	11.8
360	19.1	10.0	9.1

表 2 に示す結果から、可視光応答性を有する酸化チタンからなる材料は、酸化チタン (チタン加水分解物) をアンモニアの共存下で熱処理することで得られることが分かる。

得られた材料の ESR スペクトルを測定した。測定は、真空中 (0.1 Torr) 77 K で行った。測定条件は製造例 1 と同様である。

図7（測定温度77K）に420nm以下の光（500Wの高圧水銀ランプを使用）をカットするフィルター（L-42）を介して光照射した状態で測定したESRスペクトルを示す。

図7に示すスペクトルでは、g値が2.004～2.007である主シグナル、並びにg値が1.985～1.986及び2.024である2つの副シグナルが観測された。

尚、白色の加水分解物を50℃で乾燥してものには、g値が2.004～2.007である主シグナル、並びにg値が1.985～1.986及び2.024である2つの副シグナルは、いずれのESR測定条件においても観測されなかった。

製造例7

触媒学会参照触媒JRC-TIO-3（ルチル）10gを400mlの石英製反応管に收容した。この石英製反応管をプラズマ発生装置に接続し、系内を真空ポンプで排気した後、N₂ガス（流量を100sccm）を系内の圧力が約1トールとなるように導入した。1200Wの電磁波（2.45GHz）を反応管の二酸化チタン粉末に照射し、プラズマを発生させた。反応管内のルチル型二酸化チタン粉末を攪拌しながら5分間処理した。

なお、プラズマ処理系は、ガスを導入せず、かつポンプでの排気も断絶した状態で真空度が1トール上昇するのに40分を要した。

得られたサンプルのXRDの結果は、粉末がルチル型酸化チタンを含むことも示した。さらに、得られたサンプルのXPSの測定結果を以下に示す。XPSの

測定には、X線光電子分析装置（（株）島津製作所製 ESCA 750型）を使用した。

得られたルチル型酸化チタン粉末をX線光電子分光法（XPS）により、チタンの2p電子に帰属されるピーク（458.9 eV（Ti 2p 3/2））及び（464.3 eV（Ti 2p 1/2））の面積とチタンと結合している酸素の1s電子に帰属されるピーク（530.0 eV（O 1s））の面積及び窒素の1s電子に帰属されるピーク（393.5 eV（N 1s））の面積とを求めた。得られた面積比（（O 1s + N 1s）/Ti 2p）は、1.98であった。但し、458.9 eV（Ti 2p 3/2）及び464.3 eV（Ti 2p 1/2）の面積は、12411 cps・eVであった。530.0 eV（O 1s）の面積は、24462 cps・eVであった。393.5 eV（N 1s）の面積は、273 cps・eVであった。

尚、プラズマ処理しないルチル型酸化チタン粉末（触媒学会参照触媒 JRC-TIO-3（ルチル））についてもX線光電子分光法（XPS）を測定した。その結果、窒素の1s電子に帰属されるピークは観測されなかった。また、チタンの2p電子に帰属されるピーク（458.9 eV（Ti 2p 3/2））及び464.5 eV（Ti 2p 1/2）の面積とチタンと結合している酸素の1s電子に帰属されるピーク（529.8 eV（O 1s））の面積面積比（O 1s/Ti 2p）は、1.99であった。

製造例 8

触媒学会参照触媒 J R C - T I O - 3 (ルチル) 10 g を 400 m l の石英製反応管に収容した。この石英製反応管をプラズマ発生装置に接続し、系内を真空ポンプで排気した後、 N_2 ガス (流量を 100 sccm) を系内の圧力が約 1 トールとなるように導入した。600 W の電磁波 (2.45 GHz) を反応管の二酸化チタン粉末に照射し、プラズマを発生させた。反応管内のルチル型二酸化チタン粉末を攪拌しながら 10 分間照射した後 10 分放置し、また、20 分プラズマ処理を行った。

なお、プラズマ処理系は、ガスを導入せず、かつポンプでの排気も断絶した状態で真空度が 1 トール上昇するのに 40 分を要した。

得られたサンプルの X R D の結果は、得られた粉末がルチル型酸化チタン粉末を含むことを示した。さらに、得られたサンプルの X P S の測定結果を以下に示す。

得られたルチル型酸化チタン粉末を X 線光電子分光法 (X P S) により、チタンの 2 p 電子に帰属されるピーク (459.2 eV (T i 2 p 3 / 2) 及び 464.7 eV (T i 2 p 1 / 2) の面積とチタンと結合している酸素の 1 s 電子に帰属されるピーク (530.1 eV (O 1 s) の面積及び窒素の 1 s 電子に帰属されるピーク (394.8 eV (N 1 s) の面積とを求めた。得られた面積比 ((O 1 s + N 1 s) / T i 2 p) は、1.97 であった。

但し、459.2 eV (T i 2 p 3 / 2) 及び 464.7 eV (T i 2 p 1 / 2) の面積は、14565 cps · eV であった。530.1 eV (O 1 s) の面積は、28430 cps · eV であった。394.8 eV (N 1 s) の面積は、102 cps · eV であった。

尚、プラズマ処理しないルチル型酸化チタン粉末についての面積比（ $\text{O } 1 \text{ s} / \text{Ti } 2 \text{ p}$ ）は、製造例 7 に記載したように 1. 9 9 であった。

産業上の利用可能性

本発明によれば、光触媒を使用したフッ素コーティング剤及びフッ素コーティング方法であって、従来に比べてより短時間に所望のフッ素コーティング効果を得られるフッ素コーティング剤及びフッ素コーティング方法を提供することができる。

請求の範囲

1. フッ素含有化合物及び光触媒を含む歯牙のフッ素コーティング用組成物。
2. 光触媒が紫外線応答型酸化チタンまたは可視光応答性酸化チタンである請求項 1 に記載の組成物。
3. 可視光応答性酸化チタンが波長 420 nm 以上の光の作用により活性化される光触媒 (以下、可視光応答性光触媒という) である請求項 2 に記載の組成物。
4. 可視光応答性光触媒が、波長 450 nm 以上の光の作用により活性化される請求項 3 に記載の組成物。
5. 可視光応答性光触媒が、少なくともアナターゼ型酸化チタンを含む酸化チタンであり、かつ真空中、77 K において 420 nm 以上の波長を有する光の照射下で測定した ESR において、g 値が 2.004~2.007 である主シグナルと g 値が 1.985~1.986 及び 2.024 である 2 つの副シグナルが観測され、かつこれらの 3 つのシグナルは真空中、77 K、暗黒下において微小に観測されるか、又は実質的に観測されない可視光応答型材料である請求項 3 または 4 に記載の組成物。
6. 歯牙の表面に請求項 1~5 のいずれか 1 項に記載の組成物を塗布し、この塗布物に光を照射することを含む、歯牙のフッ素コーティング方法。

7. 歯牙の表面に請求項3～5のいずれか1項に記載の組成物を塗布し、この塗布物に波長420nm以上の成分を含む光を照射することを含む、歯牙のフッ素コーティング方法。

8. 光が、光重合器、発光ダイオード、若しくはハロゲンランプからの光またはプラズマ光である請求項6または7に記載の方法。

9. 発光ダイオードが紫色発光ダイオード、青色発光ダイオード、緑色発光ダイオード、黄色発光ダイオード、または白色発光ダイオードである請求項8に記載の方法。

10. 歯牙のしみる感覚（知覚過敏）を低減または消去する請求項6～9のいずれか1項に記載の方法。

図 1

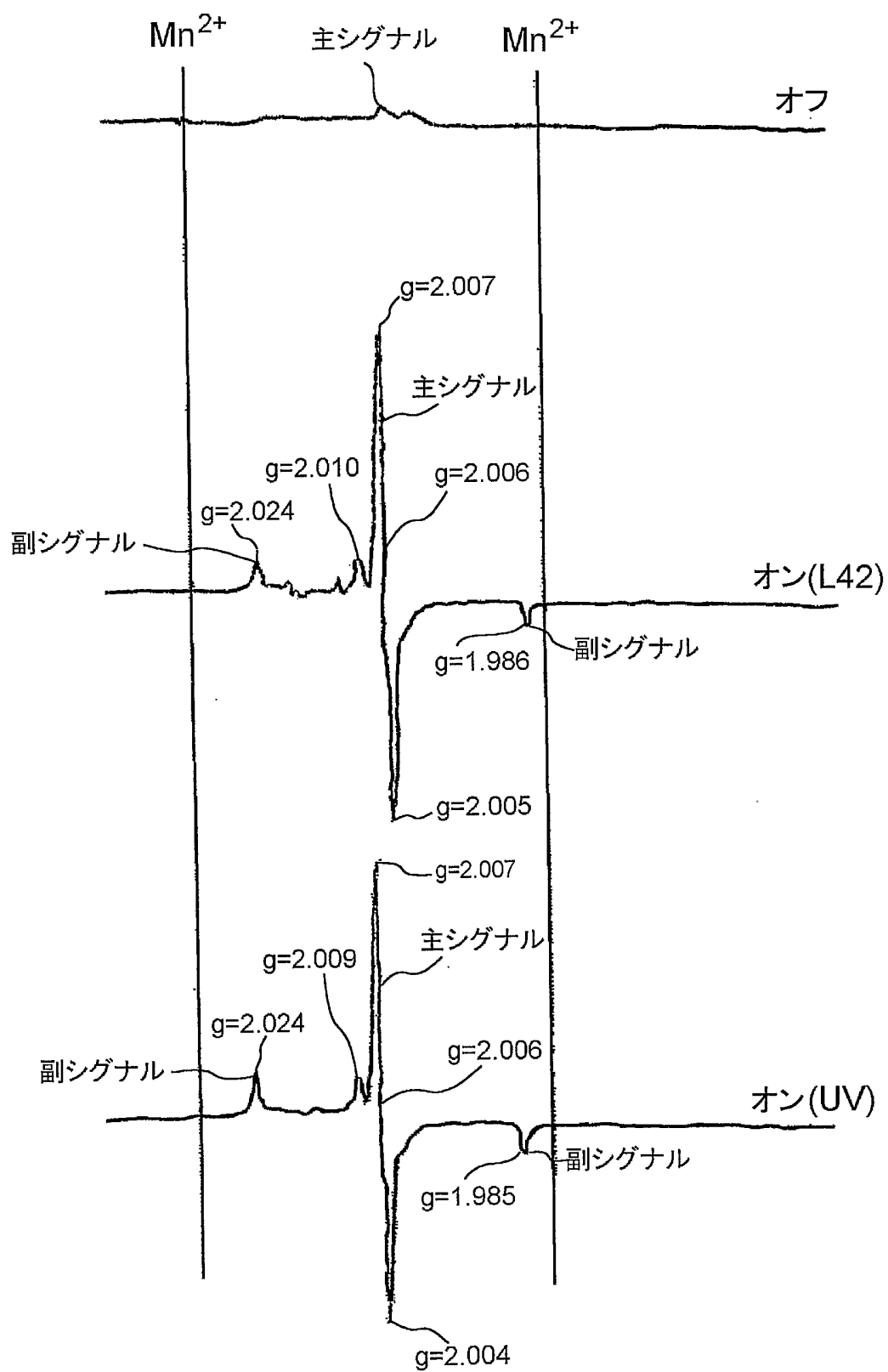


図 2

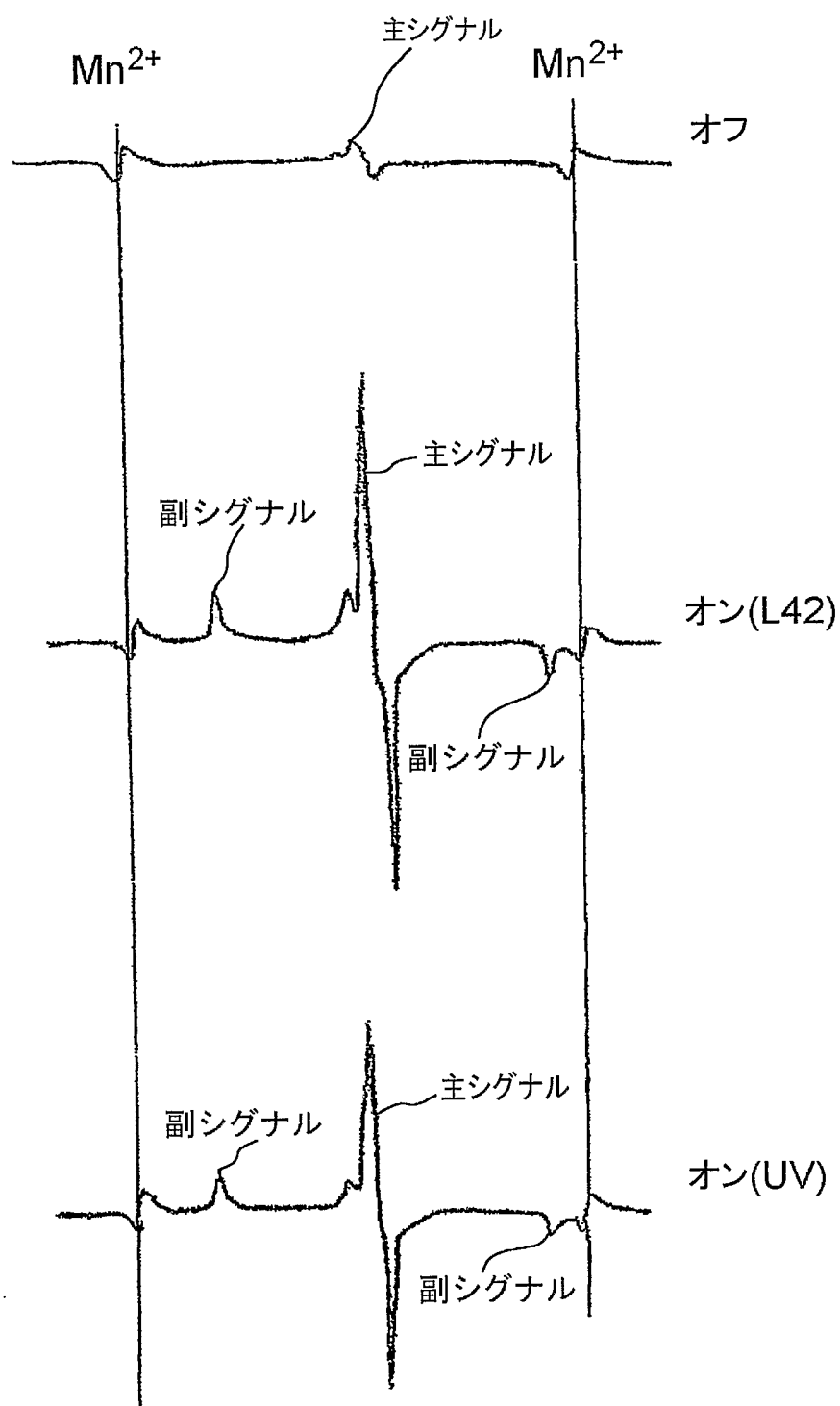


図 3

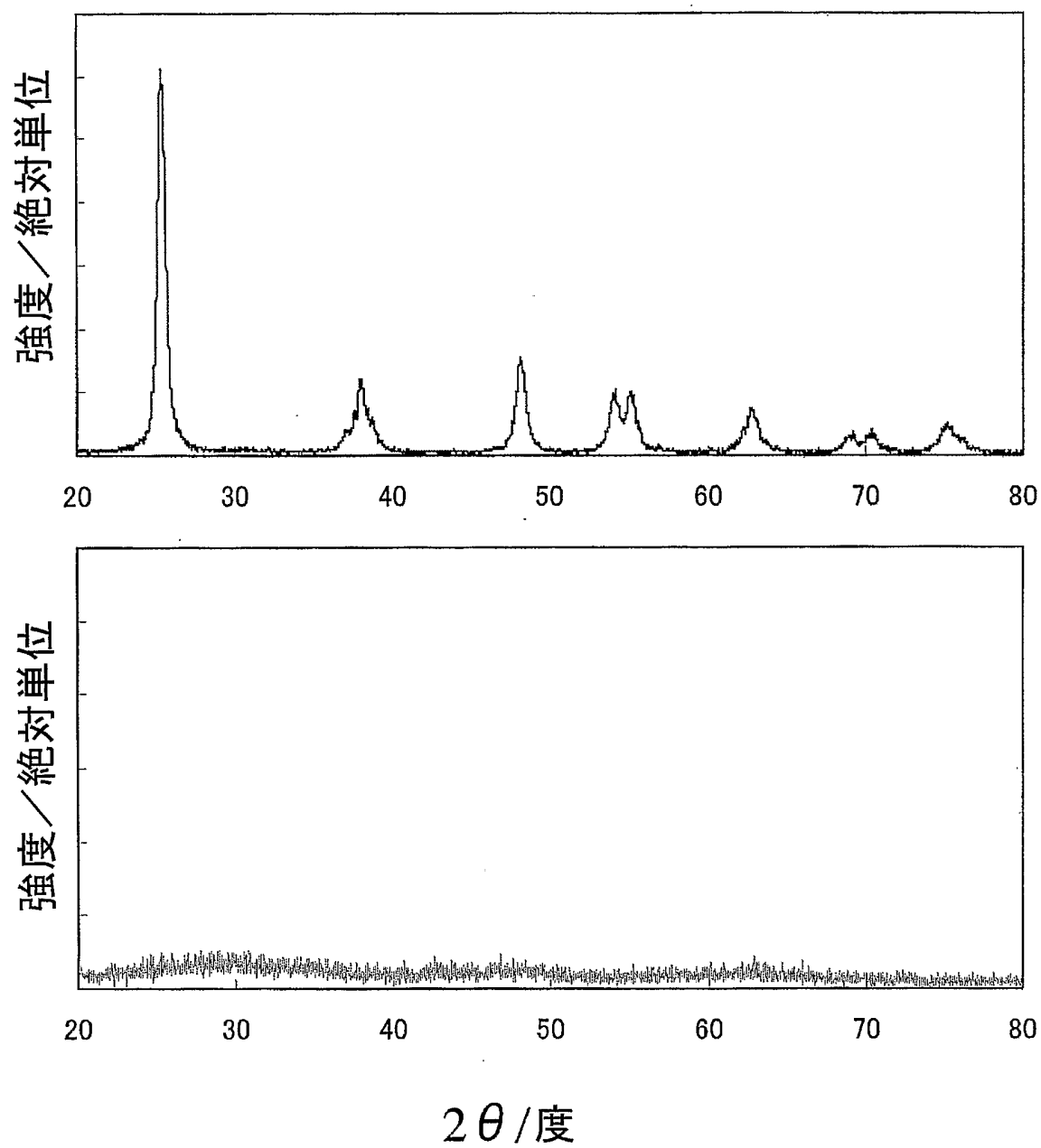


図 4

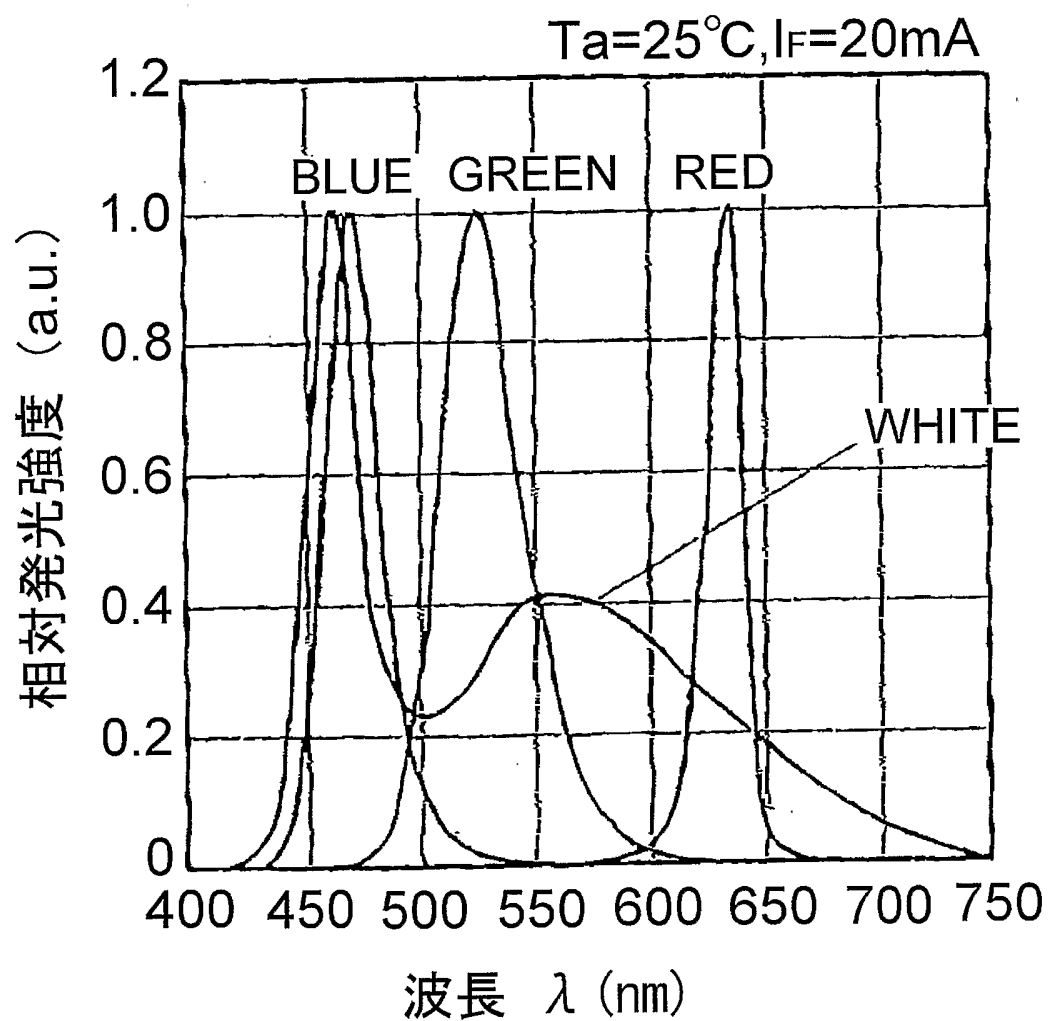


図 5

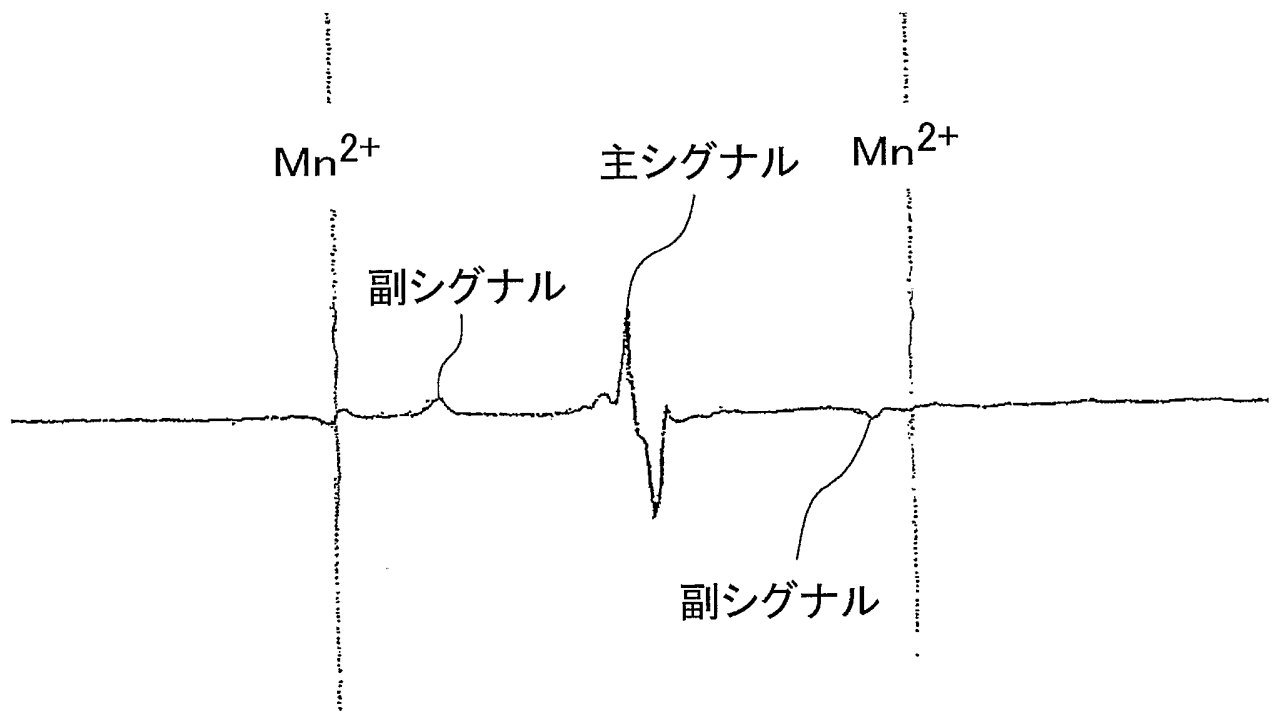


図 6

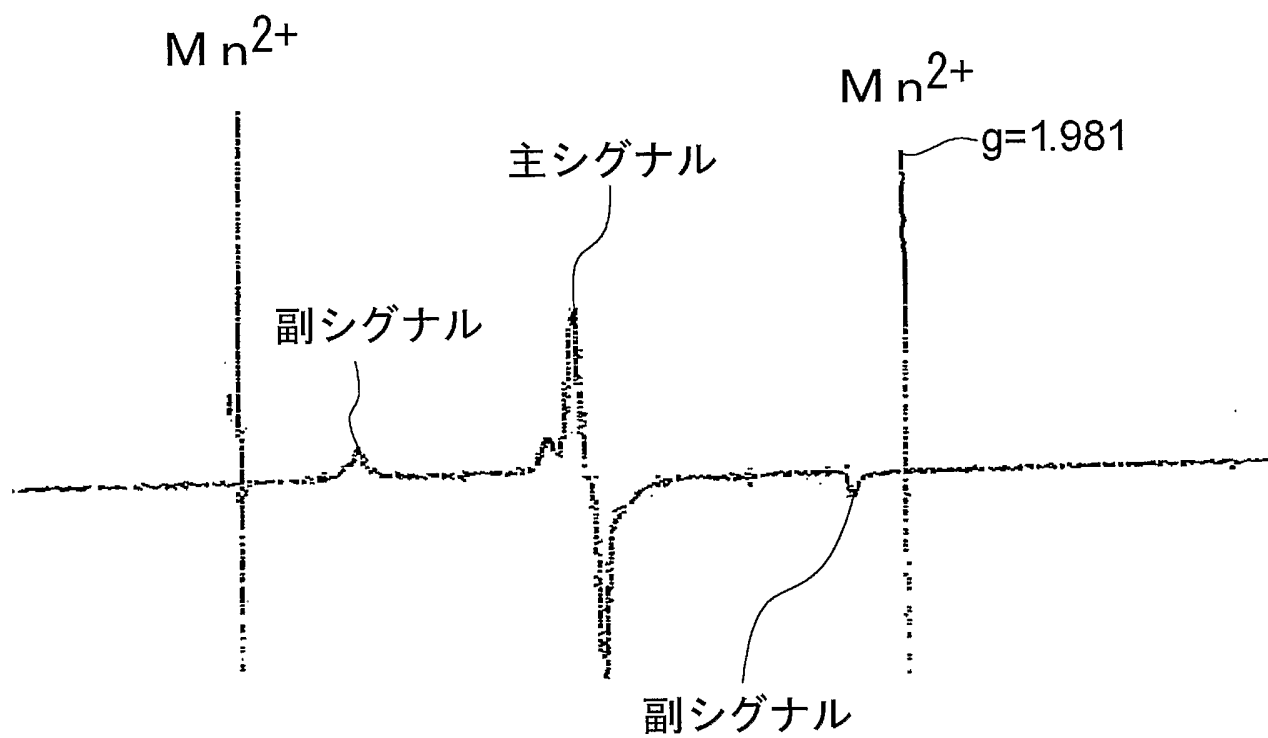
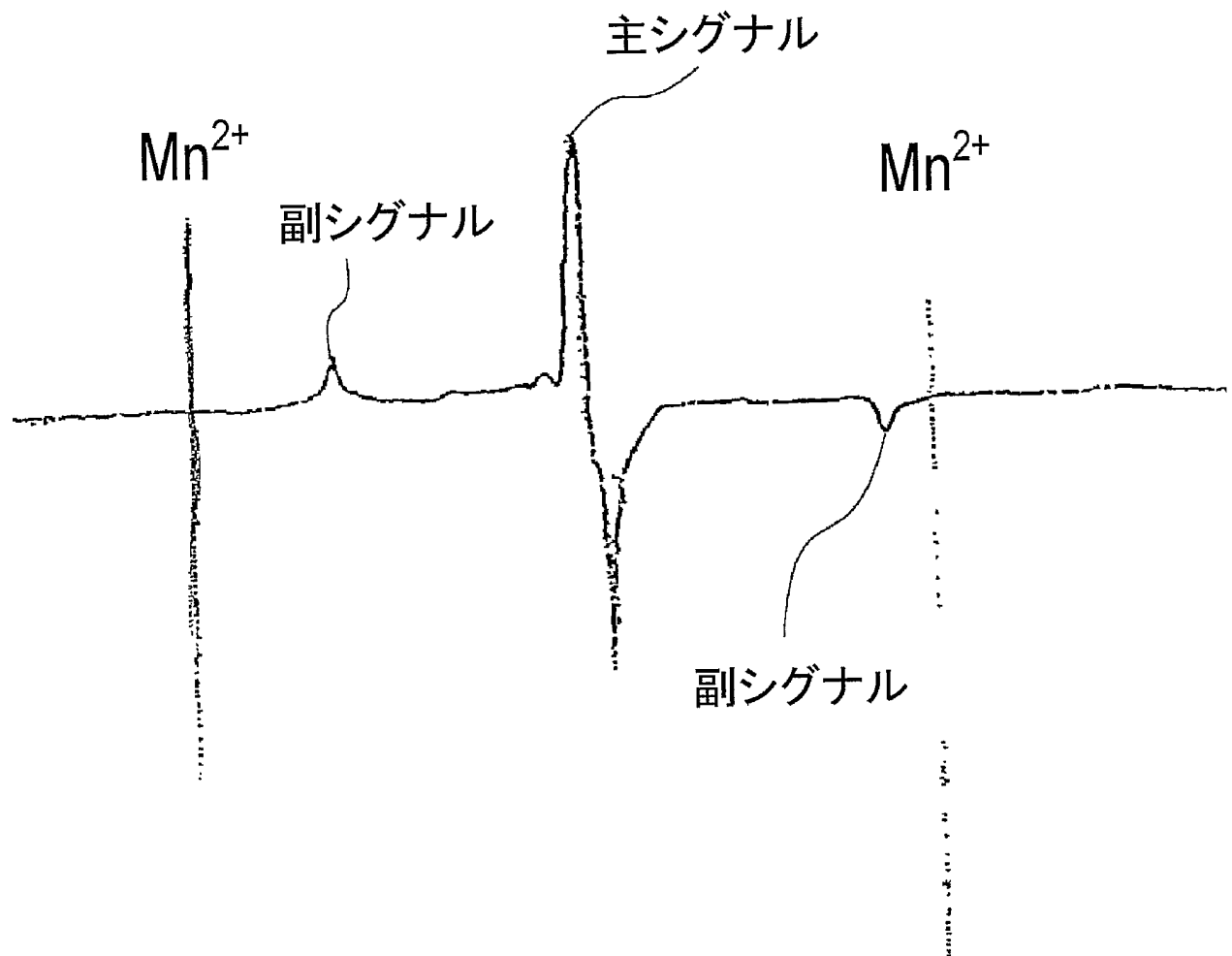


図 7



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04219

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ A61K6/00, 7/18, A61C1/08, A61P1/02, C09D5/00, 1/00, 7/12

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 A61K6/00, 7/18, A61C1/08, A61P1/02, C09D5/00, 1/00, 7/12

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

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

CA (STN), MEDLINE (STN), JICST (JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, Y	JP 2001-152138 A (Center for Advanced Science and Technology Incubation, Ltd. (CASTI)), 05 June, 2001 (05.06.01), (Family: none)	1-5
P, Y	JP 2002-3352 A (Lion Corp.), 09 January, 2002 (09.01.02), (Family: none)	1-5
P, A	JP 2002-187809 A (Kabushiki Kaisha Hanikkusu), 05 July, 2002 (05.07.02), (Family: none)	1-5
A	JP 10-130540 A (Nippon Telegraph And Telephone Corp.), 19 May, 1998 (19.05.98), (Family: none)	1-5



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 document 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

19 July, 2002 (19.07.02)

Date of mailing of the international search report

06 August, 2002 (06.08.02)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04219

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 11-158021 A (Kuraray Co., Ltd.), 15 June, 1999 (15.06.99), (Family: none)	1-5
A	JP 5-339146 A (Sunstar Inc.), 21 December, 1993 (21.12.93), (Family: none)	1-5
A	US 5063046 A (L'OREAL S.A.), 05 November, 1991 (05.11.91), & FR 2647012 A & EP 409670 A1 & CA 2017130 A & JP 3-5417 A	1-5
A	EP 363903 A1 (DENTSPLY INT. INC.), 18 April, 1990 (18.04.90), & JP 2-157207 A Particularly, Claims 6, 10	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04219

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 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.: 6-10
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
Claims 6-10 pertain to a method for treatment of the human body by therapy and thus relate to a subject matter which International Searching Authority is not required, under the provisions of Article 17(2)(a)(i) of the PCT and Rule 39(iv) of the Regulations under the PCT, to search.
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 II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

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 an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
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.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ A61K6/00, 7/18, A61C1/08, A61P1/02, C09D5/00, 1/00, 7/12

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 A61K6/00, 7/18, A61C1/08, A61P1/02, C09D5/00, 1/00, 7/12

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

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), MEDLINE (STN), JICST (JOIS)

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
PY	JP 2001-152138 A(株式会社先端科学技術インキュベーションセンター)2001.06.05(ファミリーなし)	1-5
PY	JP 2002-3352 A(ライオン株式会社)2002.01.09(ファミリーなし)	1-5
PA	JP 2002-187809 A(株式会社ハニックス)2002.07.05(ファミリーなし)	1-5
A	JP 10-130540 A(日本電信電話株式会社)1998.05.19(ファミリーなし)	1-5

☒ 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

19.07.02

国際調査報告の発送日

06.08.02

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)

鶴見 秀紀

4C

8415

電話番号 03-3581-1101 内線 3452

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 11-158021 A(株式会社クラレ)1999. 06. 15(ファミリーなし)	1-5
A	JP 5-339146 A(サンスター株式会社)1993. 12. 21(ファミリーなし)	1-5
A	US 5063046 A(L' OREAL SA)1991. 11. 05&FR 2647012 A&EP 409670 A1 &CA 2017130 A&JP 3-5417 A	1-5
A	EP 363903 A1(DENTSPLY INT INC)1990. 04. 18&JP 2-157207 A 特に 請求項 6、10 参照	1-5

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。

- 請求項6-10の発明は、治療による人体の処置方法の発明であるので、PCT第17条(2)(a)(i)及びPCT規則39(iv)の規定により、国際調査機関が調査することを要しない対象に係るものである。

3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であって P C T 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。

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の国際調査機関は認めた。

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の範囲について作成した。
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の範囲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の範囲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の範囲について作成した。

☐ 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。

☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。