(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
2024年8月8日(08.08.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/162465 A1

(51) 国際特許分類:
A61K 6/54 (2020.01) *A61K 8/37* (2006.01)
A61K 8/19 (2006.01) *A61Q 11/00* (2006.01)
A61K 8/24 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/003438

(22) 国際出願日： 2024年2月2日(02.02.2024)

(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 2023-014867 2023年2月2日(02.02.2023) JP

(71) 出願人: クラレノリタケデンタル株式会社(**KURARAY NORITAKE DENTAL INC.**) [JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津１６２１番地 Okayama (JP).

(72) 発明者: 河島 光伸(**KAWASHIMA Mitsunobu**); 〒9592653 新潟県胎内市倉敷町２番２８号 クラレノリタケデンタル株式会社内 Niigata (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人大谷特許事務所(**OHTANI PATENT OFFICE**); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目２５番２号 虎ノ門ＥＳビル７階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, 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, ME, 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).

添付公開書類：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2024/162465 A1

(54) **Title:** DENTAL COMPOSITION

(54) 発明の名称： 歯科用組成物

(57) **Abstract:** The present invention pertains to a dental composition that contains a compound (a) having an acidic group, represented by the following formula (I): Formula (I): R^1-X_k [where R^1 represents an organic group having 40 carbon atoms or less, with or without at least one (meth)acryloyloxy group, X represents an acidic group, k represents an integer that is 1 or 2, and when k is 2, the two acidic groups X may be identical or different], calcium ions (b1), water (c), and a hydrophilic solvent (d), and that does not essentially contain a crosslinkable polymeric monomer that is an organic compound other than the compound (a) having an acidic group and that is an organic compound other than the hydrophilic solvent (d).

(57) 要約：下記式（Ｉ）で表される、酸性基を有する化合物（ａ）、 R^1-X_k・・・式（Ｉ） ［式（Ｉ）中、R^1は少なくとも１つの（メタ）アクリロイルオキシ基を有するか又は有していない炭素数が４０個以下の有機基を表す。Ｘは酸性基を表す。ｋは１、又は２の整数を表す。ｋが２の場合、２つの酸性基Ｘは互いに同一であってもよく、異なっていてもよい。］ カルシウムイオン（ｂ１）、水（ｃ）、及び親水性溶剤（ｄ）を含み、 前記酸性基を有する化合物（ａ）以外の有機化合物であり、かつ前記親水性溶剤（ｄ）以外の有機化合物である架橋性重合性単量体を実質的に含まない、歯科用組成物に関する。

明　細　書

発明の名称 ： 歯科用組成物

技術分野

[0001] 本発明は、歯科用組成物に関する。

背景技術

[0002] 近年、「８０歳になっても２０本以上自分の歯を保とう」という、いわゆる８０２０運動により、高齢者の残存歯数が高まっている。しかしながら、高齢者の残存歯は歯周病等により歯肉の退縮が生じ、歯根部の露出という事態にさらされている。露出した根面は齲蝕に罹患しやすい。すなわち、高齢者の残存歯数の高まりは、歯根部の露出に起因する高齢者特有の根面齲蝕の問題をもたらすこととなる。このため、高齢者人口の増加と相俟って、根面齲蝕への対応は喫緊の課題となっている。

そのため、齲蝕進行抑制、及び齲蝕発生予防の観点から、歯科用組成物に関する検討、開発が進められている。

[0003] 例えば、特許文献１には、分子内に重合性基と、カルボン酸基およびリン酸基よりなる群から選ばれる少なくとも１つの酸性基とを有する単量体（Ａ）の酸性基がカルシウムにより実質上完全中和されている単量体カルシウム塩（S_A）、および／または、分子内に重合性基と、カルボン酸基およびリン酸基よりなる群から選ばれる少なくとも１つの酸性基とを有する単量体（Ａ）を含む重合性単量体の重合体（Ｐ）であり、該酸性基がカルシウムにより実質上完全中和された重合体カルシウム塩（S_P）を含むことを特徴とする歯科材料が開示されている。

また、特許文献２には、遊離の酸性基、および／または、酸無水物を形成している酸性基を有する第１重合性モノマーを含有するＡ剤と、カルシウム塩を形成している酸性基を有する第２重合性モノマーを含有するＢ剤と、を備えることを特徴とする、二剤型歯科用接着剤が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２００６－３４７９４３号公報

特許文献2：特開２０１９－９９４８１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 根面齲蝕は未だ適切な治療方法が確立していない歯科疾患であり、当該疾患に適した新規な材料が求められており、根面齲蝕の予防には、歯質、とりわけ象牙質の耐酸性を向上してミネラルの脱灰を抑制すること、耐塩基性を付与して有機成分であるコラーゲンの分解と溶解を抑制することが重要である。

[0006] 本発明は、前記問題に鑑み、歯質、とりわけ象牙質の封鎖性に優れ、歯質表面に良好な耐酸性及び耐塩基性を付与し得る歯科用組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、酸性基を有する化合物、カルシウム化合物、水、親水性溶剤を含む特定の組成物を歯面に塗布することで、前記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] すなわち、本発明は以下の発明を包含する。

［１］ 下記式（Ｉ）で表される、酸性基を有する化合物（ａ）、

R^1-X_k・・・式（Ｉ）

［式（Ｉ）中、R^1は少なくとも１つの（メタ）アクリロイルオキシ基を有するか又は有していない炭素数が４０個以下の有機基を表す。Ｘは酸性基を表す。ｋは１、又は２の整数を表す。ｋが２の場合、２つの酸性基Ｘは互いに同一であってもよく、異なっていてもよい。］

カルシウムイオン（ｂ１）、水（ｃ）、及び親水性溶剤（ｄ）を含み、

前記酸性基を有する化合物（ａ）以外の有機化合物であり、かつ前記親水

性溶剤（ｄ）以外の有機化合物である架橋性重合性単量体を実質的に含まない、歯科用組成物。

［２］　酸性基を有する化合物（ａ）が、下記式（ＩＩ）で表される、前記［１］に記載の歯科用組成物。

$R^1-((A^{m-})_a\cdot(H^+)_b)_k$・・・式（ＩＩ）

［式（ＩＩ）中、R^1及びｋは式（Ｉ）で定義したのと同義である。A^{m-}は前記酸性基Ｘに由来するｍ価の酸アニオン基を表す。ｍは１、２、又は３の整数を表す。ａ及びｂはａｍ＝ｂの関係にある１、２、又は３の整数を表す。］

［３］　酸性基を有する化合物（ａ）が下記式（ＩＩＩ）で示される化合物である、前記［１］又は［２］に記載の歯科用組成物。

$R^2-R^3-O-P(=O)(-OH)_2$・・・式（ＩＩＩ）

［式（ＩＩＩ）中、R^2は（メタ）アクリロイルオキシ基、又は水素を表す。R^3は炭素数６～２０のアルキレン基を表す。］

［４］　カルシウムイオン（ｂ１）が、ＣａＯ及び下記式（ＩＶ）で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも一つのカルシウム化合物（ｂ）に由来する、前記［１］～［３］のいずれか１つに記載の歯科用組成物。

$(Ca^{2+})_c\cdot(Y^{n-})_d$・・・式（ＩＶ）

［式（ＩＶ）中、Y^{n-}はカルシウムイオンの対イオンとなるアニオンを表す。ｎは、１、２、又は３の整数を表す。ｃ及びｄはそれぞれ１、２、又は３の整数を表す。ｃ、ｄ、及びｎは２ｃ＝ｎｄの式を成立させる関係にある。］

［５］　カルシウムイオン（ｂ１）が、ＣａＯ、$CaCl_2$、$Ca(OH)_2$、及びCaF_2からなる群より選ばれる少なくとも一つのカルシウム化合物（ｂ）に由来する、前記［１］～［４］のいずれか１つに記載の歯科用組成物。

［６］　酸性基を有する化合物（ａ）、水（ｃ）、及び親水性溶剤（ｄ）の合計１００質量％中、成分（ｃ）の含有量が１～９０質量％、成分（ｄ）の

含有量が１～９０質量％である、前記［１］～［５］のいずれか１つに記載の歯科用組成物。

［７］　酸性基を有する化合物（ａ）、水（ｃ）、及び親水性溶剤（ｄ）の合計１００質量％中、成分（ａ）の含有量が１０～７０質量％、成分（ｃ）の含有量が１～９０質量％、成分（ｄ）の含有量が１～９０質量％である、前記［１］～［６］のいずれか１つに記載の歯科用組成物。

［８］　酸性基を有する化合物（ａ）に起因する酸グラム当量に対するカルシウム化合物（ｂ）に起因する塩基グラム当量の比［塩基グラム当量／酸グラム当量］が０．５０未満である、前記［１］～［７］のいずれか１つに記載の歯科用組成物。

［９］　亜鉛イオンを実質的に含まない、前記［１］～［８］のいずれか１つに記載の歯科用組成物。

［１０］　象牙質強化剤である、前記［１］～［９］のいずれか１つに記載の歯科用組成物。

発明の効果

[0009]　本発明によると、歯質、とりわけ象牙質の封鎖性に優れ、歯質表面に良好な耐酸性及び耐塩基性を付与し得る歯科用組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0010]　以下、本発明について実施形態を用いて詳細に説明する。

本明細書において、数値範囲（各成分の含有量、各成分から算出される値及び各物性等）の上限値及び下限値は適宜組み合わせ可能である。

すなわち、本明細書において、数値範囲について、段階的に記載された下限値及び上限値は、それぞれ独立して組み合わせることができる。例えば、同一事項に対する「好ましくは１０～９０、より好ましくは３０～６０」という記載から、「好ましい下限値（１０）」と「より好ましい上限値（６０）」とを組み合わせて、「１０～６０」とすることもできる。

また、数値範囲について、例えば、「好ましくは１０～９０、より好ましくは３０～６０」との記載に基づいて、上限値は特に規定せずに下限値側だ

け「１０以上」又は「３０以上」と規定することもでき、同様に、下限値は特に規定せずに上限値側だけ「９０以下」又は「６０以下」と規定することもできる。

なお、特に言及しない限り、数値範囲として、例えば、単に「１０～９０」と記載する場合、１０以上９０以下の範囲を表す。

前記同様、例えば、同一事項に対する「好ましくは１０以上、より好ましくは３０以上」の記載と「好ましくは９０以下、より好ましくは６０以下」という記載から、「好ましい下限値（１０）」と「より好ましい上限値（６０）」とを組み合わせて、「１０以上６０以下」とすることもできる。また、前記同様、下限値側だけ「１０以上」又は「３０以上」と規定することもでき、同様に、上限値側だけ「９０以下」又は「６０以下」と規定することもできる。前記数値範囲の上端が「未満」である場合、また、下限が「超」である場合にも同様である。

また、本明細書において、「（メタ）アクリル」との表記は、「メタクリル」と「アクリル」の両者を包含する意味で用いられる。「（メタ）アクリレート」、「（メタ）アクリルアミド」、「（メタ）アクリロイルオキシ」等のこれに類する表記も同様である。

[0011] ［歯科用組成物］

本発明の一実施形態に係る歯科用組成物（以下、「歯科用組成物」ともいう。）は、下記式（ｌ）で表される、酸性基を有する化合物（ａ）（以下、「成分（ａ）」ともいう。）、

R^1-X_k・・・式（ｌ）

［式（ｌ）中、R^1は少なくとも１つの（メタ）アクリロイルオキシ基を有するか又は有していない炭素数が４０個以下の有機基を表す。Ｘは酸性基を表す。ｋは１、又は２の整数を表す。ｋが２の場合、２つの酸性基Ｘは互いに同一であってもよく、異なっていてもよい。］

カルシウムイオン（ｂ１）（以下、「成分（ｂ１）」ともいう。）、水（ｃ）（以下、「成分（ｃ）」ともいう。）、及び親水性溶剤（ｄ）（以下、「

成分（ｄ）」ともいう。）を含み、

前記酸性基を有する化合物（ａ）以外の有機化合物であり、かつ前記親水性溶剤（ｄ）以外の有機化合物である架橋性重合性単量体を実質的に含まない。

[0012] 前記歯科用組成物により、本発明の効果が得られる機序はこれに限るものではないが、本発明者は以下のように推定している。

前記歯科用組成物を歯質表面に塗布することにより、塗布した歯質表面に沈着物が形成する。この沈着物は、酸性基を有する化合物（ａ）、水（ｃ）、及び親水性溶剤（ｄ）からなる酸性混合物が歯質表層のスメア層と歯質表層部を脱灰し、歯質に浸透する過程で、酸性基を有する化合物（ａ）、カルシウムイオン（ｂ１）、及び脱灰した歯質の無機成分が複合化することにより析出し、歯質表面に沈着して形成する物質であると考えられる。前記歯科用組成物は、前記沈着物を形成することにより、優れた歯質の封鎖性を奏し、更に、歯質表面に良好な耐酸性及び耐塩基性を付与しているものと推察される。

本明細書においては、前記歯科用組成物がもたらす、歯質の封鎖性、並びに、歯質表面に良好な耐酸性及び耐塩基性を付与する作用を総称して、「歯質強化」と称する場合がある。

以下、前記歯科用組成物が含む成分について説明する。

[0013] ＜酸性基を有する化合物（ａ）＞

前記酸性基を有する化合物（ａ）は下記式（ｉ）で表される。

R^1-X_k・・・式（ｉ）

［式（ｉ）中、R^1は少なくとも１つの（メタ）アクリロイルオキシ基を有するか又は有していない炭素数が４０個以下の有機基を表す。Ｘは酸性基を表す。ｋは１、又は２の整数を表す。ｋが２の場合、２つの酸性基Ｘは互いに同一であってもよく、異なっていてもよい。］

前記R^1は少なくとも１つの（メタ）アクリロイルオキシ基を有する炭素数が４０個以下の有機基又は（メタ）アクリロイルオキシ基を有しない炭素数

が４０個以下の有機基を表し、前記有機基の炭素数は、本発明の効果が奏される限り制限はないが、１～４０であり、好ましくは２～３５、より好ましくは４～３０、より好ましくは５～２５、より更に好ましくは６～２０である。

前記Ｘが表す酸性基の例としては、リン酸基、ピロリン酸基、チオリン酸基、ホスホン酸基、スルホン酸基、又はカルボン酸基が挙げられる。これらの中では、リン酸基又はピロリン酸基が好ましく、リン酸基がより好ましい。

前記式（ｌ）で表される、酸性基を有する化合物（ａ）は、水（ｃ）、及び親水性溶剤（ｄ）と混合した酸性組成物が歯質に対する酸エッチング効果及びプライマー処理効果を発現する酸性基を有する化合物であり、脱灰作用及び浸透作用を与える成分である。

[0014] 前記式（ｌ）で表される、酸性基を有する化合物（ａ）は、好ましくは以下の式（ｌｌ）で表される。

$R^1-((A^{m-})_a\cdot(H^+)_b)_k$ ・・・式（ｌｌ）

［式（ｌｌ）中、R^1及びｋは前記式（ｌ）で定義したのと同義である。A^{m-}は前記酸性基Ｘに由来するｍ価の酸アニオン基を表す。ｍは１、２、又は３の整数を表す。ａ及びｂはａｍ＝ｂの関係にある１、２、又は３の整数を表す。］

[0015] 酸性基を有する化合物（ａ）としては、例えば、リン酸基、ピロリン酸基、チオリン酸基、ホスホン酸基、スルホン酸基、カルボン酸基などの酸性基を少なくとも１個有する化合物が挙げられる。下記に酸性基を有する化合物（ａ）の具体例を挙げる。

[0016] リン酸基含有化合物としては、例えば、オクチルジヒドロジェンホスフェート、デシルジヒドロジェンホスフェート、ドデシルジヒドロジェンホスフェート、テトラデシルジヒドロジェンホスフェート、ヘキサデシルジヒドロジェンホスフェート、オクタデシルジヒドロジェンホスフェート、２－（メタ）アクリロイルオキシエチルジヒドロジェンホスフェート、３－（メタ）

アクリロイルオキシプロピルジヒドロジェンホスフェート、４－（メタ）アクリロイルオキシブチルジヒドロジェンホスフェート、５－（メタ）アクリロイルオキシペンチルジヒドロジェンホスフェート、６－（メタ）アクリロイルオキシヘキシルジヒドロジェンホスフェート、７－（メタ）アクリロイルオキシヘプチルジヒドロジェンホスフェート、８－（メタ）アクリロイルオキシオクチルジヒドロジェンホスフェート、９－（メタ）アクリロイルオキシノニルジヒドロジェンホスフェート、１０－（メタ）アクリロイルオキシデシルジヒドロジェンホスフェート、１１－（メタ）アクリロイルオキシウンデシルジヒドロジェンホスフェート、１２－（メタ）アクリロイルオキシドデシルジヒドロジェンホスフェート、１６－（メタ）アクリロイルオキシヘキサデシルジヒドロジェンホスフェート、２０－（メタ）アクリロイルオキシイコシルジヒドロジェンホスフェート、ビス〔２－（メタ）アクリロイルオキシエチル〕ヒドロジェンホスフェート、ビス〔４－（メタ）アクリロイルオキシブチル〕ヒドロジェンホスフェート、ビス〔６－（メタ）アクリロイルオキシヘキシル〕ヒドロジェンホスフェート、ビス〔８－（メタ）アクリロイルオキシオクチル〕ヒドロジェンホスフェート、ビス〔９－（メタ）アクリロイルオキシノニル〕ヒドロジェンホスフェート、ビス〔１０－（メタ）アクリロイルオキシデシル〕ヒドロジェンホスフェート、１，３－ジ（メタ）アクリロイルオキシプロピルジヒドロジェンホスフェート、２－（メタ）アクリロイルオキシエチルフェニルヒドロジェンホスフェート、２－（メタ）アクリロイルオキシエチル－２－ブロモエチルヒドロジェンホスフェート、ビス〔２－（メタ）アクリロイルオキシ－（１－ヒドロキシメチル）エチル〕ヒドロジェンホスフェートが挙げられる。

[0017] ピロリン酸基含有化合物としては、例えば、ピロリン酸ビス〔２－（メタ）アクリロイルオキシエチル〕、ピロリン酸ビス〔４－（メタ）アクリロイルオキシブチル〕、ピロリン酸ビス〔６－（メタ）アクリロイルオキシヘキシル〕、ピロリン酸ビス〔８－（メタ）アクリロイルオキシオクチル〕、ピロリン酸ビス〔１０－（メタ）アクリロイルオキシデシル〕が挙げられる。

[0018] チオリン酸基含有化合物としては、例えば、２－（メタ）アクリロイルオキシエチルジヒドロジェンチオホスフェート、３－（メタ）アクリロイルオキシプロピルジヒドロジェンチオホスフェート、４－（メタ）アクリロイルオキシブチルジヒドロジェンチオホスフェート、５－（メタ）アクリロイルオキシペンチルジヒドロジェンチオホスフェート、６－（メタ）アクリロイルオキシヘキシルジヒドロジェンチオホスフェート、７－（メタ）アクリロイルオキシヘプチルジヒドロジェンチオホスフェート、８－（メタ）アクリロイルオキシオクチルジヒドロジェンチオホスフェート、９－（メタ）アクリロイルオキシノニルジヒドロジェンチオホスフェート、１０－（メタ）アクリロイルオキシデシルジヒドロジェンチオホスフェート、１１－（メタ）アクリロイルオキシウンデシルジヒドロジェンチオホスフェート、１２－（メタ）アクリロイルオキシドデシルジヒドロジェンチオホスフェート、１６－（メタ）アクリロイルオキシヘキサデシルジヒドロジェンチオホスフェート、２０－（メタ）アクリロイルオキシイコシルジヒドロジェンチオホスフェートが挙げられる。

[0019] ホスホン酸基含有化合物としては、例えば、２－（メタ）アクリロイルオキシエチルフェニルホスホネート、５－（メタ）アクリロイルオキシペンチル－３－ホスホノプロピオネート、６－（メタ）アクリロイルオキシヘキシル－３－ホスホノプロピオネート、１０－（メタ）アクリロイルオキシデシル－３－ホスホノプロピオネート、６－（メタ）アクリロイルオキシヘキシルホスホノアセテート、１０－（メタ）アクリロイルオキシデシルホスホノアセテートが挙げられる。

[0020] スルホン酸基含有化合物としては、例えば、２－（メタ）アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸、スチレンスルホン酸、２－スルホエチル（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0021] カルボン酸基含有化合物としては、例えば、分子内に１つのカルボキシ基を有する化合物と、分子内に複数のカルボキシ基を有する化合物とが挙げられる。

[0022] 分子内に１つのカルボキシ基を有する化合物としては、（メタ）アクリル酸、Ｎ－（メタ）アクリロイルグリシン、Ｎ－（メタ）アクリロイルアスパラギン酸、Ｏ－（メタ）アクリロイルチロシン、Ｎ－（メタ）アクリロイルチロシン、Ｎ－（メタ）アクリロイルフェニルアラニン、Ｎ－（メタ）アクリロイル－ｐ－アミノ安息香酸、Ｎ－（メタ）アクリロイル－ｏ－アミノ安息香酸、ｐ－ビニル安息香酸、２－（メタ）アクリロイルオキシ安息香酸、３－（メタ）アクリロイルオキシ安息香酸、４－（メタ）アクリロイルオキシ安息香酸、Ｎ－（メタ）アクリロイル－５－アミノサリチル酸、Ｎ－（メタ）アクリロイル－４－アミノサリチル酸、２－（メタ）アクリロイルオキシエチルヒドロジェンサクシネート、２－（メタ）アクリロイルオキシエチルヒドロジェンフタレート、２－（メタ）アクリロイルオキシエチルヒドロジェンマレートが例示される。

[0023] 分子内に複数のカルボキシ基を有する化合物としては、６－（メタ）アクリロイルオキシヘキサン－１，１－ジカルボン酸、９－（メタ）アクリロイルオキシノナン－１，１－ジカルボン酸、１０－（メタ）アクリロイルオキシデカン－１，１－ジカルボン酸、１１－（メタ）アクリロイルオキシウンデカン－１，１－ジカルボン酸、１２－（メタ）アクリロイルオキシドデカン－１，１－ジカルボン酸、１３－（メタ）アクリロイルオキシトリデカン－１，１－ジカルボン酸、４－（メタ）アクリロイルオキシエチルトリメリテート、４－（メタ）アクリロイルオキシブチルトリメリテート、４－（メタ）アクリロイルオキシヘキシルトリメリテート、４－（メタ）アクリロイルオキシデシルトリメリテート、２－（メタ）アクリロイルオキシエチル－３’－（メタ）アクリロイルオキシ－２’－（３，４－ジカルボキシベンゾイルオキシ）プロピルサクシネートが例示される。

[0024] 酸性基を有する化合物（ａ）は、下記一般式（ＩＩＩ）で示される化合物であってもよい。

$R^2-R^3-O-P(=O)(-OH)_2$ ・・・式（ＩＩＩ）

［式（ＩＩＩ）中、R^2は（メタ）アクリロイルオキシ基、又は水素を表す。

R^3は炭素数６～２０のアルキレン基を表す。］

[0025] これらの酸性基を有する化合物（ａ）の中でも、リン酸基含有化合物、ピロリン酸基含有化合物、又はカルボン酸基含有化合物が歯質に対してより優れた沈着物形成を発現するので好ましく、リン酸基含有化合物、又はカルボン酸基含有化合物がより好ましく、ドデシルジヒドロジェンホスフェート、ヘキサデシルジヒドロジェンホスフェート、６－（メタ）アクリロイルオキシヘキシルジヒドロジェンホスフェート、１０－（メタ）アクリロイルオキシデシルジヒドロジェンホスフェート、１２－（メタ）アクリロイルオキシドデシルジヒドロジェンホスフェート、又は４－（メタ）アクリロイルオキシエチルトリメリテートが更に好ましい。その中でも、沈着物をより良好に形成し易くするという観点で、分子内に主鎖として炭素数が６～２０のアルキル基を有する２価のリン酸基含有化合物、又は前記式（ＩＩＩ）で示される化合物のように、分子内に主鎖として炭素数が６～２０のアルキレン基を有する２価のリン酸基含有化合物がより更に好ましく、ドデシルジヒドロジェンホスフェート、ヘキサデシルジヒドロジェンホスフェート、６－（メタ）アクリロイルオキシヘキシルジヒドロジェンホスフェート、１０－（メタ）アクリロイルオキシデシルジヒドロジェンホスフェート、１２－（メタ）アクリロイルオキシドデシルジヒドロジェンホスフェートなどの分子内に主鎖として炭素数が６～１２のアルキル基を有する２価のリン酸基含有化合物、又は分子内に主鎖として炭素数が６～２０のアルキレン基を有する２価のリン酸基含有化合物がより更に好ましい。

[0026] 酸性基を有する化合物（ａ）は、１種を単独で使用してもよく、２種以上を併用してもよい。酸性基を有する化合物（ａ）の含有量は、本発明の効果を確保しやすくする観点から、成分（ａ）、（ｃ）及び（ｄ）の合計１００質量％中、１０質量％以上であることが好ましく、１５質量％以上であることがより好ましく、２０質量％以上であることが更に好ましい。また、７０質量％以下であることが好ましく、６０質量％以下であることがより好ましく、５０質量％以下であることが更に好ましい。前述のとおり、これら段階

的に記載された下限値及び上限値は、それぞれ独立して組み合わせることができる。例えば、本発明の一実施形態において、成分（ａ）の含有量は、成分（ａ）、（ｃ）及び（ｄ）の合計１００質量％中、好ましくは１０～７０質量％、より好ましくは１５～６０質量％、更に好ましくは２０～５０質量％である。

[0027] ＜カルシウムイオン（ｂ１）及びカルシウム化合物（ｂ）＞

カルシウムイオン（ｂ１）は、カルシウム化合物（ｂ）に由来するものである。カルシウム化合物（ｂ）が酸性基を有する化合物（ａ）によって溶解することによって、前記歯科用組成物中にカルシウムイオン（ｂ１）が含まれることになる。

カルシウムイオン（ｂ１）は、好ましくは、ＣａＯ及び下記式（ＩＶ）で表される化合物からなる群より選択される少なくとも一つのカルシウム化合物（ｂ）に由来する。

$(Ca^{2+})_c \cdot (Y^{n-})_d$ ・・・式（ＩＶ）

［前記一般式（ＩＶ）中、Y^{n-}はカルシウムイオンの対イオンとなるアニオンを表す。ｎは、１、２、又は３の整数を表す。ｃ及びｄはそれぞれ１、２、又は３の整数を表す。ｃ、ｄ、及びｎは２ｃ＝ｎｄの式を成立させる関係にある。］

[0028] 具体的なカルシウム化合物（ｂ）としては、好ましくはＣａＯ、$CaCl_2$、$Ca(OH)_2$、及びCaF_2からなる群より選ばれる少なくとも一つのカルシウム化合物（ｂ）が例示され、より好ましくはＣａＯ、$CaCl_2$、及び$Ca(OH)_2$からなる群より選ばれる少なくとも一つである。

前記歯科用組成物を調製する際に用いるカルシウム化合物（ｂ）は、１種を単独で使用してもよく、２種以上を併用してもよい。

[0029] 前記歯科用組成物に配合するカルシウムイオン（ｂ１）の含有量は、歯質強化のための沈着物を良好に形成し易くする観点から、成分（ａ）、（ｃ）及び（ｄ）の合計１００質量部に対して、好ましくは０．１質量部以上、より好ましくは０．３質量部以上、更に好ましくは０．６質量部以上、より更

に好ましくは０．７質量部以上、より更に好ましくは０．８質量部以上であり、また、成分（ａ）の酸性基の中和が進み過ぎるのを抑制して、良好な脱灰作用及び浸透作用を確保する観点から、好ましくは１０質量部以下、より好ましくは７．０質量部以下、更に好ましくは５．０質量部以下、より更に好ましくは４．０質量部以下、より更に好ましくは３．０質量部以下である。前述のとおり、これら段階的に記載された下限値及び上限値は、それぞれ独立して組み合わせることができる。例えば、本発明の一実施形態において、成分（ｂ１）の含有量は、成分（ａ）、（ｃ）及び（ｄ）の合計１００質量部に対して、好ましくは０．１～１０質量部、より好ましくは０．３～７．０質量部、更に好ましくは０．６～５．０質量部、より更に好ましくは０．７～４．０質量部、より更に好ましくは０．８～３．０質量部である。

[0030] 前記歯科用組成物を調製する際に用いるカルシウム化合物（ｂ）の配合量は、前記歯科用組成物中における所望のカルシウムイオン（ｂ１）の含有量と、選ばれたカルシウム化合物（ｂ）のモル質量により定まる。すなわち、以下の式により、求められる。

カルシウム化合物（ｂ）の配合量（ｇ）＝

［カルシウム化合物（ｂ）のモル質量］（ｇ／ｍｏｌ）／［カルシウムのモル質量］（ｇ／ｍｏｌ）×［カルシウムイオン（ｂ１）の含有量］（ｇ）

[0031] 例えば、カルシウム化合物（ｂ）としてＣａ（ＯＨ）$_2$を用いる場合、Ｃａ（ＯＨ）$_2$のモル質量は７４.1ｇ／ｍｏｌであり、カルシウムのモル質量は４０．１ｇ／ｍｏｌである。成分（ａ）、（ｃ）及び（ｄ）の合計１００質量部に対して、Ｃａ（ＯＨ）$_2$の好ましい配合量は、所望のカルシウムイオン（ｂ１）の含有量に応じて、例えば、０．２質量部以上、より好ましくは０．６質量部以上、更に好ましくは１．１質量部以上、より更に好ましくは１．３重量部以上、より更に好ましくは１．５質量部以上であり、また、成分（ａ）の酸性基の中和が進み過ぎるのを抑制して、良好な脱灰作用及び浸透作用を確保する観点から、好ましくは１９質量部以下、より好ましくは１３質量部以下、更に好ましくは９．２質量部以下、より更に好ましくは７.４質量

部以下、より更に好ましくは５．５質量部以下となる。前述のとおり、これら段階的に記載された下限値及び上限値は、それぞれ独立して組み合わせることができる。例えば、本発明の一実施形態において、カルシウム化合物（ｂ）としてＣａ（ＯＨ）$_2$を用いる場合、成分（ａ）、（ｃ）及び（ｄ）の合計１００質量部に対して、Ｃａ（ＯＨ）$_2$の好ましい配合量は、所望のカルシウムイオン（ｂ１）の含有量に応じて、例えば、好ましくは０．２～１９質量部、より好ましくは０．６～１３質量部、更に好ましくは１．１～９．２質量部、より更に好ましくは１．３～７．４質量部、より更に好ましくは１．５～５．５質量部である。

[0032] 例えば、カルシウム化合物（ｂ）としてＣａＣｌ$_2$を用いる場合、ＣａＣｌ$_2$のモル質量は１１１ｇ／ｍｏｌである。成分（ａ）、（ｃ）及び（ｄ）の合計１００質量部に対して、ＣａＣｌ$_2$の好ましい配合量は、所望のカルシウムイオン（ｂ１）の含有量に応じて、例えば、０．３質量部以上、より好ましくは０．８質量部以上、更に好ましくは１．７質量部以上、より更に好ましくは１．９重量部以上、より更に好ましくは２．２質量部以上であり、また、成分（ａ）の酸性基の中和が進み過ぎるのを抑制して、良好な脱灰作用及び浸透作用を確保する観点から、好ましくは２８質量部以下、より好ましくは１９．４質量部以下、更に好ましくは１３．８質量部以下、より更に好ましくは１１．１質量部以下、より更に好ましくは８．３質量部以下となる。前述のとおり、これら段階的に記載された下限値及び上限値は、それぞれ独立して組み合わせることができる。例えば、本発明の一実施形態において、カルシウム化合物（ｂ）としてＣａＣｌ$_2$を用いる場合、成分（ａ）、（ｃ）及び（ｄ）の合計１００質量部に対して、ＣａＣｌ$_2$の好ましい配合量は、所望のカルシウムイオン（ｂ１）の含有量に応じて、例えば、好ましくは０．３～２８質量部、より好ましくは０．８～１９．４質量部、更に好ましくは１．７～１３．８質量部、より更に好ましくは１．９～１１．１質量部、より更に好ましくは２．２～８．３質量部である。

[0033] 例えば、カルシウム化合物（ｂ）としてＣａＯを用いる場合、ＣａＯのモ

ル質量は５６.1ｇ／ｍｏｌである。成分（ａ）、（ｃ）及び（ｄ）の合計１００質量部に対して、ＣａＯの好ましい配合量は、所望のカルシウムイオン（ｂ１）の量に応じて、例えば、０．１質量部以上、より好ましくは０．４質量部以上、更に好ましくは０．８質量部以上、より更に好ましくは１．０重量部以上、より更に好ましくは１．１質量部以上であり、また、成分（ａ）の酸性基の中和が進み過ぎるのを抑制して、良好な脱灰作用及び浸透作用を確保する観点から、好ましくは１４質量部以下、より好ましくは９．８質量部以下、更に好ましくは７．０質量部以下、より更に好ましくは５．６質量部以下、より更に好ましくは４．２質量部以下となる。前述のとおり、これら段階的に記載された下限値及び上限値は、それぞれ独立して組み合わせることができる。例えば、本発明の一実施形態において、カルシウム化合物（ｂ）としてＣａＯを用いる場合、成分（ａ）、（ｃ）及び（ｄ）の合計１００質量部に対して、ＣａＯの好ましい配合量は、所望のカルシウムイオン（ｂ１）の量に応じて、例えば、好ましくは０．１～１４質量部、より好ましくは０．４～９．８質量部、更に好ましくは０．８～７．０質量部、より更に好ましくは１．０～５．６質量部、より更に好ましくは１．１～４．２質量部である。

[0034] また、本明細書において、前記歯科用組成物中におけるカルシウムイオン（ｂ１）の含有量は、カルシウムイオン（ｂ１）を生成する前記カルシウム化合物（ｂ）の配合量から算出することができる。また、ＩＣＰ発光分光分析装置による測定で求めることもできる。

[0035] また、本発明の一実施形態に係る前記歯科用組成物としては、本発明の効果をより奏し易くする観点から、前記酸性基を有する化合物（ａ）に起因する酸グラム当量に対する前記カルシウム化合物（ｂ）に起因する塩基グラム当量の比［塩基グラム当量］／［酸グラム当量］が好ましくは０．０１以上であり、より好ましくは０．０５以上であり、更に好ましくは０．０８以上、より更に好ましくは０．１０以上である。また、本発明の効果が奏される限り制限はないが、前記歯科用組成物の歯質に対する脱灰作用の観点から、前

記比［塩基グラム当量］／［酸グラム当量］は、好ましくは０．５０未満、より好ましくは０．４０以下、更に好ましくは０．３５以下、より更に好ましくは０．３０以下である。前述のとおり、これら段階的に記載された下限値及び上限値は、それぞれ独立して組み合わせることができる。例えば、本発明の一実施形態において、前記比［塩基グラム当量］／［酸グラム当量］は、好ましくは０．０１以上０．５０未満、より好ましくは０．０５～０．４０、更に好ましくは０．０８～０．３５、より更に好ましくは０．１０～０．３０である。

ここでグラム当量とはモル数を酸（又は塩基）の価数で乗じた値を言う。即ち、酸（又は塩基）が中和に放出し得るH^+（又はOH^-）のモル数である。

また、本明細書において、前記歯科用組成物中におけるカルシウム化合物（ｂ）に起因する塩基グラム当量は、カルシウムイオン（ｂ１）を生成する前記カルシウム化合物（ｂ）の配合量に基づいて算出することができる。また、ＩＣＰ発光分光分析装置による測定でカルシウムイオン（ｂ１）の含有量を求め、そこから算出することもできる。

また、前記歯科用組成物中における酸性基を有する化合物（ａ）に起因する酸グラム当量は、前記酸性基を有する化合物（ａ）の配合量に基づいて算出することができる。

[0036] ＜水（ｃ）＞

水（ｃ）は、蒸留水又はイオン交換水が好ましい。前記歯科用組成物における水（ｃ）の含有量は、成分（ａ）、（ｃ）及び（ｄ）の合計１００質量％中、１～９０質量％であることが好ましく、５～８０質量％であることがより好ましく、１０～７０質量％であることが更に好ましく、１５～４５質量％であることがより更に好ましい。

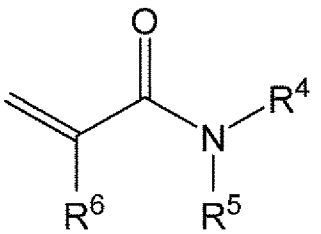
[0037] ＜親水性溶剤（ｄ）＞

親水性溶剤（ｄ）は、２５℃における水１００ｇに対する溶解度が１１ｇ以上の有機化合物を意味し、該溶解度が４３ｇ以上のものが好ましい。

[0038] 親水性溶剤（ｄ）は、単一化合物であってもよいし、複数の化合物の混合物であってもよい。

[0039] 親水性溶剤（ｄ）としては、エタノール、２－プロパノール、２－メチル－２－プロパノール、アセトン、テトラヒドロフラン、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、３－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、１，３－ジヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、２，３－ジヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、２－（（メタ）アクリロイルオキシ）エチルトリメチルアンモニウムクロライド、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート（オキシエチレン基の数が９以上のもの）、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、Ｎ－メチロール（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－メトキシメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－エトキシメチル（メタ）アクリルアミド、ジアセトン（メタ）アクリルアミド、４－（メタ）アクリロイルモルホリン、Ｎ－［トリス（ヒドロキシメチル）メチル］（メタ）アクリルアミド、Ｎ－［３－（ジメチルアミノ）プロピル］（メタ）アクリルアミド及び下記の式（Ｖ）で表される（メタ）アクリルアミドなどが挙げられる。

[0040] [化1]



(V)

［前記式（Ｖ）中、Ｒ^{4}及びＲ^{5}はそれぞれ独立して、置換基（例えば水酸基など）を有していてもよい炭素数１～３のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基など）であり、Ｒ^{6}は水素原子又はメチル基である。］

[0041] これら親水性溶剤（ｄ）の中でも、エタノール、２－プロパノール、２－メチル－２－プロパノール、アセトン、テトラヒドロフラン、２－ヒドロキ

シエチル（メタ）アクリレート、２，３－ジヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジアセトン（メタ）アクリルアミド、Ｎ－［トリス（ヒドロキシメチル）メチル］（メタ）アクリルアミド、及び式（Ｖ）で表される（メタ）アクリルアミドが好ましく、エタノール、２－プロパノール、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、及び式（Ｖ）で表される（メタ）アクリルアミドがより好ましい。

式（Ｖ）で表される（メタ）アクリルアミドの具体例としては、例えば、Ｎ，Ｎ－ジメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ビス（２－ヒドロキシエチル）（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。また、本発明の一態様において、前記式（Ｖ）で表される（メタ）アクリルアミドの具体例の中でも、貯蔵安定性がより良好である観点から、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド、及びＮ，Ｎ－ジエチルアクリルアミドが好ましく、Ｎ，Ｎ－ジエチルアクリルアミドがより好ましい。

親水性溶剤（ｄ）は、１種を単独で配合してもよく、２種以上を併用してもよい。

[0042] 親水性溶剤（ｄ）は、酸性基を有する化合物（ａ）、及び水（ｃ）の共溶媒として機能する。前記歯科用組成物における親水性溶剤（ｄ）の含有量は、酸性基を有する化合物（ａ）、水（ｃ）、及び親水性溶剤（ｄ）の質量の合計１００質量％中、１～９０質量％であることが好ましく、５～８０質量％であることがより好ましく、１０～７０質量％であることが更に好ましく、２０～５０質量％であることがより更に好ましい。

[0043] 本発明の効果がより奏され易くなる観点から、前記歯科用組成物中、酸性基を有する化合物（ａ）、水（ｃ）、及び親水性溶剤（ｄ）の合計含有量（質量％）は、前記歯科用組成物１００質量％中、好ましくは９０～９９質量％、より好ましくは９３～９９質量％、更に好ましくは９５～９９質量％である。

[0044] また、本発明の効果がより奏され易くなる観点から、前記歯科用組成物中

、酸性基を有する化合物（ａ）、カルシウムイオン（ｂ１）を生成するカルシウム化合物（ｂ）、水（ｃ）、及び親水性溶剤（ｄ）の合計含有量（質量％）は、前記歯科用組成物１００質量％中、好ましくは９０～１００質量％、より好ましくは９４～１００質量％、更に好ましくは９８～１００質量％、より更に好ましくは９９～１００質量％である。

[0045] ＜その他の有機化合物＞

前記歯科用組成物は、前記酸性基を有する化合物（ａ）以外の有機化合物であって、かつ親水性溶剤（ｄ）以外の有機化合物（以下、「その他の有機化合物」ともいう。）を含んでもよい。但し、前記歯科用組成物は、その他の有機化合物である架橋性重合性単量体（以下、「架橋性重合性単量体」ともいう。）を実質的に含まない。ここでの「実質的に含まない」とは、具体的には、前記歯科用組成物１００質量％中、前記架橋性重合性単量体が、５質量％以下、好ましくは３質量％以下、より好ましくは１質量％以下、更に好ましくは０．１質量％以下、より更に好ましくは０．０５質量％以下であることを意味する。換言すれば、本発明の一態様において、前記架橋性重合性単量体の含有量は、前記歯科用組成物１００質量％中、０～５質量％であり、好ましくは０～３質量％、より好ましくは０～１質量％、更に好ましくは０～０．１質量％、より更に好ましくは０～０．０５質量％である。

前記架橋性重合性単量体としては、酸性基を有しない疎水性の架橋性重合性単量体であって、例えば、芳香族系の二官能性単量体、脂肪族系の二官能性単量体、三官能性以上の単量体等が挙げられる。

本発明の実施形態に係る歯科用組成物は、前記架橋性重合性単量体を実質的に含まないことにより、前記架橋性重合性単量体が、酸性基を有する化合物（ａ）、カルシウムイオン（ｂ１）、及び脱灰した歯質の無機成分が複合化する作用を阻害することを回避し、これらによる沈着物の形成を促進させることができる。

[0046] 前記芳香族系の二官能性単量体としては、２，２－ビス（（メタ）アクリロイルオキシフェニル）プロパン、２，２－ビス〔４－（３－（メタ）アク

リロイルオキシ－２－ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕プロパン、２，２－ビス（４－（メタ）アクリロイルオキシエトキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－（メタ）アクリロイルオキシポリエトキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－（メタ）アクリロイルオキシジエトキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－（メタ）アクリロイルオキシトリエトキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－（メタ）アクリロイルオキシテトラエトキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－（メタ）アクリロイルオキシペンタエトキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－（メタ）アクリロイルオキシジプロポキシフェニル）プロパン、２－（４－（メタ）アクリロイルオキシジエトキシフェニル）－２－（４－（メタ）アクリロイルオキシエトキシフェニル）プロパン、２－（４－（メタ）アクリロイルオキシジエトキシフェニル）－２－（４－（メタ）アクリロイルオキシトリエトキシフェニル）プロパン、２－（４－（メタ）アクリロイルオキシジプロポキシフェニル）－２－（４－（メタ）アクリロイルオキシトリエトキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－（メタ）アクリロイルオキシプロポキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－（メタ）アクリロイルオキシイソプロポキシフェニル）プロパン等が挙げられる。

[0047] 前記脂肪族系の二官能性単量体としては、グリセロールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、１，３－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、１，５－ペンタンジオールジ（メタ）アクリレート、１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、１，１０－デカンジオールジ（メタ）アクリレート、１，２－ビス（３－メタクリロイルオキシ－２－ヒドロキシプロポキシ）エタン、２，２，４－トリメチルヘキサメチレンビス（２－カルバモイルオキシエチル）ジ（メタ）アクリレート、Ｎ－メタクリロイルオキシエチルアクリルアミド、Ｎ

－メタクリロイルオキシプロピルアクリルアミド、Ｎ－メタクリロイルオキシブチルアクリルアミド、Ｎ－（１－エチル－（２－メタクリロイルオキシ）エチル）アクリルアミド、Ｎ－（２－（２－メタクリロイルオキシエトキシ）エチル）アクリルアミド等が挙げられる。

[0048] 前記三官能性以上の単量体としては、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、Ｎ，Ｎ－（２，２，４－トリメチルヘキサメチレン）ビス〔２－（アミノカルボキシ）プロパン－１，３－ジオール〕テトラ（メタ）アクリレート、１，７－ジアクリロイルオキシ－２，２，６，６－テトラ（メタ）アクリロイルオキシメチル－４－オキシヘプタン等が挙げられる。

[0049] 前記歯科用組成物は、前記その他の有機化合物であって、前記架橋性重合性単量体以外の物質を含んでもよいが、実質的に含んでいないことが好ましい。ここでの「実質的に含んでいない」とは、具体的には、前記歯科用組成物１００質量％中、前記その他の有機化合物であって、前記架橋性重合性単量体以外の物質が、５質量％以下、好ましくは３質量％以下、より好ましくは１質量％以下、更に好ましくは０．１質量％以下、より更に好ましくは０．０５質量％以下であることを意味する。換言すれば、本明細書において、「前記架橋性重合性単量体以外の前記その他の有機化合物を実質的に含んでいない」とは、前記架橋性重合性単量体以外の前記その他の有機化合物の含有量が、前記歯科用組成物１００質量％中、０～５質量％であり、好ましくは０～３質量％、より好ましくは０～１質量％、更に好ましくは０～０．１質量％、より更に好ましくは０～０．０５質量％であることを意味する。

[0050] 前記その他の有機化合物であって、前記架橋性重合性単量体以外の物質の例としては、

・（ビス）アシルホスフィンオキシド類、チオキサントン類又はチオキサン

トン類の第４級アンモニウム塩、ケタール類、α－ジケトン類、クマリン類、アントラキノン類、ベンゾインアルキルエーテル化合物、α－アミノケトン系化合物等の光重合開始剤；

・アルデヒド類、チオール化合物、アミノ安息香酸エステル化合物等の重合促進剤；

・セチルピリジニウムクロリド、塩化ベンザルコニウム、（メタ）アクリロイルオキシドデシルピリジニウムブロミド、（メタ）アクリロイルオキシヘキサデシルピリジニウムクロリド、（メタ）アクリロイルオキシデシルアンモニウムクロリド、トリクロサン、１２－メタクリロイルオキシドデシルピリジニウムブロミド等の抗菌性物質；

・４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、６－ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート、８－ヒドロキシオクチル（メタ）アクリレート、１０－ヒドロキシデシル（メタ）アクリレート、オクタフルオロペンチル（メタ）アクリレート等の単官能性重合性単量体；

等が挙げられる。

[0051] 前記光重合開始剤として用いられる（ビス）アシルホスフィンオキシド類の具体例としては、２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、２，４，６－トリメチルベンゾイルメトキシフェニルホスフィンオキシド、ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィンオキシド、及び２，４，６－トリメチルベンゾイルフェニルホスフィンオキシドナトリウム塩等が挙げられる。

前記光重合開始剤として用いられるα－ジケトン類の具体例としては、ジアセチル、ベンジル、カンファーキノン、２，３－ペンタジオン、２，３－オクタジオン、９，１０－フェナントレンキノン、４，４’－オキシベンジル、アセナフテンキノン等が挙げられる。

[0052] 前記重合促進剤として用いられるアルデヒド類の具体例としては、テレフタルアルデヒドやベンズアルデヒド誘導体などが挙げられる。ベンズアルデヒド誘導体としては、ジメチルアミノベンズアルデヒド、ｐ－メトキシベン

ズアルデヒド、ｐ－エトキシベンズアルデヒド、ｐ－ｎ－オクチルオキシベンズアルデヒドなどが挙げられる。

前記重合促進剤として用いられるチオール化合物の具体例としては、２－メルカプトベンゾオキサゾール、デカンチオール、３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、チオ安息香酸が挙げられる。

前記重合促進剤として用いられるアミノ安息香酸エステル化合物の具体例としては、４－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）安息香酸エチル、４－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）安息香酸メチル、４－Ｎ，Ｎ－（ジメチルアミノ）安息香酸ｎ－ブトキシエチル、４－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）安息香酸２－〔（メタ）アクリロイルオキシ〕エチル、４－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）ベンゾフェノン、４－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）安息香酸ｎ－ブチル等が挙げられる。

[0053] ＜その他の成分＞

前記歯科用組成物は、１種又は２種以上のその他の成分をさらに含んでいてもよい。当該その他の成分としては、例えば、ｐＨ調整剤、重合禁止剤、紫外線吸収剤、増粘剤、着色剤（染料、顔料等）、蛍光剤、香料などが挙げられる。また、前記歯科用組成物は、前記その他の成分として、例えば、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、モノフルオロリン酸ナトリウム、フッ化リチウム、フッ化ストロンチウム、フッ化イッテルビウム等のフッ素イオン放出性物質を含んでいてもよい。また、前記歯科用組成物は、例えば、酸化銀等、水酸化アルミニウム等の金属化合物を含んでいてもよい。

前記歯科用組成物がその他の成分を含む場合、本発明の効果が奏される限り、その他の成分の含有量に特に限定はなく、必要な効果が得られる量を用いればよいが、歯質の強化及び初期齲蝕の治療の有効性を十分に確保しやすくする観点から、前記歯科用組成物１００質量％中、好ましくは０．０１～１質量％、より好ましくは０．０５～０．５質量％、更に好ましくは０．０７～０．５質量％である。

ただし、その他の成分が有機化合物である場合、その含有量は前記歯科用

組成物１００質量％中、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、更に好ましくは１質量％以下、より更に好ましくは０．１質量％以下、より更に好ましくは０．０５質量％以下である。換言すれば、本発明の一態様において、前記その他の成分が有機化合物である場合、その含有量は、前記歯科用組成物１００質量％中、好ましくは０～５質量％であり、より好ましくは０～３質量％、更に好ましくは０～１質量％、より更に好ましくは０～０．１質量％、より更に好ましくは０～０．０５質量％である。

[0054] また、本発明の一実施形態に係る前記歯科用組成物としては、本発明の効果を奏する限り、前記その他の成分として、亜鉛イオンを含んでいてもよいが、本発明の効果をより奏し易くする観点から、亜鉛イオンを実質的に含まないことが好ましい。

前記歯科用組成物が亜鉛イオンを実質的に含まないことで、前述した前記歯科用組成物に起因する沈着物の形成過程において、酸性基を有する化合物（ａ）、カルシウムイオン（ｂ１）、及び脱灰した歯質の無機成分が複合化することにより析出する作用、及び歯質表面に沈着する作用の少なくとも１つ以上の作用に対して、亜鉛イオンの関与を低減でき、より効率的に前記沈着物を形成し易くなるためと推察される。

[0055] 前記亜鉛イオンは、亜鉛化合物に由来するものである。亜鉛化合物が酸性基を有する化合物（ａ）によって溶解することによって、前記歯科用組成物中に亜鉛イオンが含まれることになる。

前記亜鉛イオンは、好ましくは、ＺｎＯ及び下記式（ＶＩ）で表される化合物からなる群より選択される少なくとも一つの亜鉛化合物に由来する。

$(Zn^{2+})_e \cdot (Q^{r-})_f$ ・・・式（ＶＩ）

［前記一般式（ＶＩ）中、Q^{r-}は亜鉛イオンの対イオンとなるアニオンを表す。ｒは、１、２、又は３の整数を表す。ｅ及びｆはそれぞれ１、２、又は３の整数を表す。ｅ、ｆ、及びｒは２ｅ＝ｒｆの式を成立させる関係にある。］

より具体的な亜鉛化合物としては、ＺｎＯ、$ZnCl_2$、$Zn(OH)_2$、

及びZnF_2から選ばれる少なくとも一つの亜鉛化合物が例示される。

[0056] ここで、亜鉛イオンを「実質的に含んでいない」とは、具体的には、前記歯科用組成物１００質量％中、亜鉛イオンの含有量が、５質量％以下、好ましくは３質量％以下、より好ましくは１質量％以下、更に好ましくは０．１質量％以下、より更に好ましくは０．０５質量％以下であることを意味する。換言すれば、本明細書において、「亜鉛イオンを実質的に含んでいない」とは、前記亜鉛イオンの含有量が、前記歯科用組成物１００質量％中、０～５質量％であり、好ましくは０～３質量％、より好ましくは０～１質量％、更に好ましくは０～０．１質量％、より更に好ましくは０～０．０５質量％であることを意味する。

また、本明細書において、前記歯科用組成物中における亜鉛イオンの含有量は、亜鉛イオンを生成する前記亜鉛化合物の配合量から算出することができる。また、ＩＣＰ発光分光分析装置による測定で求めることもできる。

[0057] ［歯科用組成物の製造方法］

本発明の一実施形態に係る前記歯科用組成物の製造方法としては、酸性基を有する化合物（ａ）、カルシウム化合物（ｂ）、水（ｃ）、及び親水性溶剤（ｄ）をいかなる順番で混合しても差し支えなく、最終的に、酸性基を有する化合物（ａ）、水（ｃ）、及び親水性溶剤（ｄ）を含む液体混合組成物に、固体成分であるカルシウム化合物（ｂ）が溶解した状態とすることで、前記歯科用組成物を得ることができる。

[0058] ［歯科用組成物の用途］

前記歯科用組成物は、例えば、１剤型の液体として供することが可能であり、綿球、スポンジ小片、小筆、アプリケーターブラシ等を用いて歯質に塗布することができる。塗布後に必要であればスリーウエイシリンジ等でエアブローし、蒸散成分を乾燥することにより処置が完了する。簡便な術式であることから、多数歯への処置を施した場合でも、施術者、及び被術者ともに受けるストレスは軽微である。

[0059] 本発明の一実施形態に係る前記歯科用組成物によってもたらされる、歯質

強化作用は、象牙質に対して特に顕著であることから、前記歯科用組成物は、「象牙質強化剤」として好ましく適用することができる。

[0060] また、本発明の一実施形態に係る前記歯科用組成物は、齲蝕の発症予防、初期齲蝕の進行抑制、二次齲蝕の抑制、象牙質知覚過敏症の抑制の用途に好適に使用することができる。

[0061] 本発明は、本発明の効果を奏する限り、本発明の技術的思想の範囲内において、前記の構成を種々組み合わせた実施形態を含む。

実施例

[0062] 以下、実施例を用いて本発明に係る歯科用組成物を具体的に説明するが、本発明に係る歯科用組成物は以下の実施例に限定されるものではない。

[0063] 実施例及び比較例で用いた各種成分の略称は、以下の通りである。

［酸性基を有する化合物（ａ）］

ＭＨＰ：６－メタクリロイルオキシヘキシルジヒドロジェンホスフェート

ＭＤＰ：１０－メタクリロイルオキシデシルジヒドロジェンホスフェート

Ｍ１２Ｐ：１２－メタクリロイルオキシドデシルジヒドロジェンホスフェート

４－ＭＥＴ：４－メタクリロイルオキシエチルトリメリテート

[0064] ［親水性溶剤（ｄ）］

ＨＥＭＡ：２－ヒドロキシエチルメタアクリレート

ＤＥＡＡ：Ｎ，Ｎ－ジエチルアクリルアミド（式（Ｖ）で表される化合物）

[0065] ［その他の有機化合物］

ＣＰＣ：セチルピリジニウムクロリド

Ｂｉｓ－ＧＭＡ：２，２－ビス〔４－（３－メタクリロイルオキシ－２－ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕プロパン

ＣＱ：ＤＬ－カンファーキノン

ＥＤＭＢ：４－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）安息香酸エチル

[0066] ［歯科用組成物の調製及びその評価］

＜実施例１～１３及び比較例１～４＞

表１及び表２に記載した配合で各材料を混合することにより、各実施例及び各比較例の歯科用組成物を作製した。そして、各組成物を用いて以下の手順でサンプルを作製し、そのサンプルを用いて以下の手順で評価を行った。

なお、表１及び表２に記載したカルシウムイオン（ｂ１）の含有量は、表１及び表２に記載のカルシウム化合物（ｂ）に由来するものであり、各例で配合されているカルシウム化合物（ｂ）の配合量から算出される値である。

[0067] ［歯質封鎖性、耐酸性及び耐塩基性の評価］

＜試験サンプルの調製＞

予め歯根を切り落とし、歯髄及び歯肉を除去した健全牛歯の頬側中央を、回転研磨機（ＢＵＥＨＬＥＲ社製「ＥＣＯＭＥＴ　４」）を用いて、＃８０の研磨紙（シリコンカーバイド紙、日本研紙株式会社製）で研磨してトリミングし、頬側象牙質の平坦面を露出させ、縦約１．５ｃｍ、横約１ｃｍ、厚さ約２～３ｍｍの象牙質プレートを作製した。

更に、＃１０００の研磨紙（シリコンカーバイド紙、日本研紙株式会社製）で露出した前記象牙質プレートの象牙質面を前記＃８０の研磨紙による研磨痕が消失するまで研磨した。

そして、ダイヤモンドカッターを用いて、研磨後の象牙質プレートの縦方向の両端を切断して、縦約１ｃｍ、横約０．８ｃｍ、厚さ約２ｍｍの試験サンプルを作製した。

[0068] ＜歯科用組成物による処理、並びに、酸塩基処理＞

牛歯から調製した前記試験サンプルの露出象牙質表面に対して、歯科用マイクロブラシを用いて、各実施例及び各比較例で調製した歯科用組成物を被験面全体に塗布し、エアブローした後、２５℃の水に水浸させた後、超音波処理器（ブランソン　ウルトラソニックス　コーポレーション社製、製品名「ブランソニック（登録商標）　２５１０Ｊ－ＰＴＨ」）を用いて５分間超音波処理を行った。

前記歯科用組成物による処理を行った試験サンプルをｐＨ４．５の０．５

Ｍ酢酸緩衝液中に２５℃で９０分間浸漬させた後、取り出して、流水下にて３０秒間水洗した。水洗後、当該サンプルを、更に、５％次亜塩素酸ナトリウム溶液中に２５℃で２０分間浸漬した後、取り出して、流水下にて３０秒間水洗し、エアブローにて乾燥した。

[0069] ＜ＳＥＭ観察＞

前記酸塩基処理後のサンプルの表面の中央部を走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）（株式会社日立ハイテクノロジーズ社製、製品名「ＳＵ３５００形走査電子顕微鏡」）を用いて観察し、最も良好な状態が「５」、最も効果の低い状態を「１」とする以下に示す５段階評価の採点基準により評価した。なお、ＳＥＭ観察は、加速電圧１５ｋＶ、倍率１０００倍の条件で観察した。

評価結果を下記表１又は表２に示す。

（評価基準）

「５」：象牙質表面全体が沈着物で被覆されている。

「４」：象牙質表面全体が沈着物で被覆されているものの沈着物は薄く、象牙細管の所在が確認される場所がある。

「３」：象牙質表面への沈着物の沈着が認められる箇所と、象牙細管が明瞭に認められる箇所が混在している。

「２」：象牙質表面への沈着物の沈着はほとんど認められないものの、象牙細管内への沈着が認められる。

「１」：象牙質表面への沈着物の沈着が認められず、象牙細管も開孔している。

[0070]

[表1]

表1

	成分名	単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
酸性基を有する化合物(a)	ﾄﾞﾃﾞｼﾙｼﾞﾋﾄﾞﾛｼﾞｪﾝﾎｽﾌｪｰﾄ	質量部	30	—	—	—	—	—	—	—	—	25	—	—	—
	ﾍｷｻﾃﾞｼﾙｼﾞﾋﾄﾞﾛｼﾞｪﾝﾎｽﾌｪｰﾄ	質量部	—	30	—	—	—	—	30	30	—	—	30	—	—
	MHP	質量部	—	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	MDP	質量部	—	—	—	30	—	30	—	—	—	—	—	—	—
	M12P	質量部	—	—	—	—	30	—	—	—	—	—	—	30	15
	4-MET	質量部	—	—	—	—	—	—	—	—	30	—	—	—	—
カルシウム化合物(b)	$Ca(OH)_2$	質量部	1.6	1.3	1.6	1.3	1.3	1.3	—	—	1.3	1.3	1.3	1.6	1.6
	$CaCl_2$	質量部	—	—	—	—	—	—	3.1	—	—	—	—	—	—
	CaO	質量部	—	—	—	—	—	—	—	1.1	—	—	—	—	—
カルシウム化合物(b)に由来するカルシウムイオン(b1) (*1)		質量部	0.87	0.70	0.87	0.70	0.70	0.70	1.1	0.79	0.70	0.70	0.70	0.87	0.87
水(c)	水	質量部	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	40
親水性溶剤(d)	エタノール	質量部	35	35	35	—	35	—	—	35	35	40	35	35	45
	イソプロパノール	質量部	—	—	—	35	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	HEMA	質量部	—	—	—	—	—	35	—	—	—	—	—	—	—
	DEAA	質量部	—	—	—	—	—	—	35	—	—	—	—	—	—
その他の成分(下記有機化合物を除く)	NaF	質量部	—	—	—	—	—	—	0.1	—	—	—	—	—	—
	$Zn(OH)_2$	質量部	—	—	—	—	—	—	—	0.1	—	0.2	—	—	—
	$ZnCl_2$	質量部	—	—	—	—	—	—	—	—	0.1	—	0.3	—	—
	Ag_2O	質量部	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
その他の有機化合物	CPC	質量部	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5.4	—
	Bis-GMA	質量部	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	CQ	質量部	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	EDMB	質量部	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
[塩基グラム当量]/[酸グラム当量]			0.20	0.19	0.21	0.19	0.20	0.19	0.30	0.21	0.19	0.20	0.19	0.25	0.50
酸塩基処理後の象牙質表面のSEM観察結果 (*2)			5	5	5	5	5	5	5	4	4	3	3	5	2

(*1):カルシウム化合物(b)の配合量からの算出値。

(*2):最も効果が高い状態を「5」、最も効果が低い状態を「1」、その間の状態を段階的に「4」、「3」、「2」として採点。

[0071] [表2]

表2

	成分名	単位	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
酸性基を有する化合物(a)	ﾄﾞﾃﾞｼﾙｼﾞﾋﾄﾞﾛｼﾞｪﾝﾎｽﾌｪｰﾄ	質量部	―	―	―	―
	ﾍｷｻﾃﾞｼﾙｼﾞﾋﾄﾞﾛｼﾞｪﾝﾎｽﾌｪｰﾄ	質量部	―	―	26.6	―
	MHP	質量部	―	―	―	31.6
	MDP	質量部	30	15.2	―	―
	M12P	質量部	―	―	―	―
	4-MET	質量部	―	―	―	―
カルシウム化合物(b)	$Ca(OH)_2$	質量部	1.3	2.0	1.3	―
	$CaCl_2$	質量部	―	―	―	―
	CaO	質量部	―	―	―	―
カルシウム化合物(b)に由来するカルシウムイオン(b1) (*1)		質量部	0.70	1.08	0.70	-
水(c)	水	質量部	70	21.2	31	31.6
親水性溶剤(d)	エタノール	質量部	―	21.2	31	―
	イソプロパノール	質量部	―	―	―	36.8
	HEMA	質量部	―	42.4	―	―
	DEAA	質量部	―	―	―	―
その他の成分(下記有機化合物を除く)	NaF	質量部	―	―	―	―
	$Zn(OH)_2$	質量部	―	―	―	―
	$ZnCl_2$	質量部	―	―	―	―
	Ag_2O	質量部	―	―	―	4.4
その他の有機化合物	CPC	質量部	―	―	―	―
	Bis-GMA	質量部	―	45.5	10	―
	CQ	質量部	―	3.0	―	―
	EDMB	質量部	―	1.5	―	―
[塩基グラム当量]/[酸グラム当量]			0.19	0.57	0.21	-
酸塩基処理後の象牙質表面のSEM観察結果 (*2)			N.D. (*3)	N.D. (*4)	N.D. (*4)	1

(*1):カルシウム化合物(b)の配合量からの算出値。

(*2):最も効果が高い状態を「5」、最も効果が低い状態を「1」、その間の状態を段階的に「4」、「3」、「2」として採点。

(*3):組成物が相分離して試験に供することができず。

(*4):組成物が観察面に粘着して試験に供することができず。

[0072] 表１の結果から、前記成分（ａ）、（ｂ１）、（ｃ）及び（ｄ）を含み、架橋性重合性単量体を実質的に含まない歯科用組成物である実施例１～１３の歯科用組成物は、歯質、とりわけ象牙質の封鎖性に優れ、歯質表面に良好な耐酸性及び耐塩基性を付与し得ることがわかる。すなわち、前記歯科用組成物は、「象牙質強化剤」として好ましく適用できることがわかる。

一方、表２の結果から、比較例１で調製された組成物は、親水性溶剤（ｄ）を含まないため、組成物が相分離してしまい、前述の評価に用いることが

できなかった。

また、比較例２及び３で調製された組成物は、酸性基を有する化合物（ａ）及び親水性溶剤（ｄ）以外の有機化合物である架橋性重合性単量体を含有することから、当該組成物を試験サンプルに塗布した際、ＳＥＭの観察面となる象牙質表面に粘着してしまい、酸塩基処理を行うことができず、前記ＳＥＭ観察も行うことができなかった。

また、比較例４で使用された組成物は、カルシウムイオン（ｂ１）を含有しないことから、歯質表面に良好な耐酸性及び耐塩基性を付与できていないことがわかる。

産業上の利用可能性

[0073] 本発明の歯科用組成物は、簡便な処置にて、高い審美性を確保しつつ、歯質の強化、及び初期脱灰歯質の修復をもたらすことから、特に、根面齲蝕の予防処置、及び初期齲蝕の修復治療に好適に使用できる。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（Ｉ）で表される、酸性基を有する化合物（ａ）、

R^1-X_k・・・式（Ｉ）

［式（Ｉ）中、R^1は少なくとも１つの（メタ）アクリロイルオキシ基を有するか又は有していない炭素数が４０個以下の有機基を表す。Ｘは酸性基を表す。ｋは１、又は２の整数を表す。ｋが２の場合、２つの酸性基Ｘは互いに同一であってもよく、異なっていてもよい。］

カルシウムイオン（ｂ１）、水（ｃ）、及び親水性溶剤（ｄ）を含み、

前記酸性基を有する化合物（ａ）以外の有機化合物であり、かつ前記親水性溶剤（ｄ）以外の有機化合物である架橋性重合性単量体を実質的に含まない、歯科用組成物。

[請求項2] 酸性基を有する化合物（ａ）が、下記式（ＩＩ）で表される、請求項１に記載の歯科用組成物。

$R^1-((A^{m-})_a\cdot(H^+)_b)_k$・・・式（ＩＩ）

［式（ＩＩ）中、R^1及びｋは式（Ｉ）で定義したのと同義である。A^{m-}は前記酸性基Ｘに由来するｍ価の酸アニオン基を表す。ｍは１、２、又は３の整数を表す。ａ及びｂはａｍ＝ｂの関係にある１、２、又は３の整数を表す。］

[請求項3] 酸性基を有する化合物（ａ）が下記式（ＩＩＩ）で示される化合物である、請求項１又は２に記載の歯科用組成物。

$R^2-R^3-O-P(=O)(-OH)_2$・・・式（ＩＩＩ）

［式（ＩＩＩ）中、R^2は（メタ）アクリロイルオキシ基、又は水素を表す。R^3は炭素数６～２０のアルキレン基を表す。］

[請求項4] カルシウムイオン（ｂ１）が、ＣａＯ及び下記式（ＩＶ）で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも一つのカルシウム化合物（ｂ）に由来する、請求項１～３のいずれか１項に記載の歯科用組成物。

（Ca^{2+}）$_c$・（Y^{n-}）$_d$・・・式（ＩＶ）

［式（ＩＶ）中、Y^{n-}はカルシウムイオンの対イオンとなるアニオンを表す。ｎは、１、２、又は３の整数を表す。ｃ及びｄはそれぞれ１、２、又は３の整数を表す。ｃ、ｄ、及びｎは２ｃ＝ｎｄの式を成立させる関係にある。］

［請求項5］ カルシウムイオン（ｂ１）が、ＣａＯ、$CaCl_2$、$Ca(OH)_2$、及びCaF_2からなる群より選ばれる少なくとも一つのカルシウム化合物（ｂ）に由来する、請求項１～４のいずれか１項に記載の歯科用組成物。

［請求項6］ 酸性基を有する化合物（ａ）、水（ｃ）、及び親水性溶剤（ｄ）の合計１００質量％中、成分（ｃ）の含有量が１～９０質量％、成分（ｄ）の含有量が１～９０質量％である、請求項１～５のいずれか１項に記載の歯科用組成物。

［請求項7］ 酸性基を有する化合物（ａ）、水（ｃ）、及び親水性溶剤（ｄ）の合計１００質量％中、成分（ａ）の含有量が１０～７０質量％、成分（ｃ）の含有量が１～９０質量％、成分（ｄ）の含有量が１～９０質量％である、請求項１～６のいずれか１項に記載の歯科用組成物。

［請求項8］ 酸性基を有する化合物（ａ）に起因する酸グラム当量に対するカルシウム化合物（ｂ）に起因する塩基グラム当量の比［塩基グラム当量／酸グラム当量］が０．５０未満である、請求項１～７のいずれか１項に記載の歯科用組成物。

［請求項9］ 亜鉛イオンを実質的に含まない、請求項１～８のいずれか１項に記載の歯科用組成物。

［請求項10］ 象牙質強化剤である、請求項１～９のいずれか１項に記載の歯科用組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/003438

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A61K 6/54(2020.01)i; ***A61K 8/19***(2006.01)i; ***A61K 8/24***(2006.01)i; ***A61K 8/37***(2006.01)i; ***A61Q 11/00***(2006.01)i
FI: A61K6/54; A61K8/24; A61K8/37; A61K8/19; A61Q11/00

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)

A61K6/54; A61K8/19; A61K8/24; A61K8/37; A61Q11/00

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

CAplus/REGISTRY/MEDLINE/EMBASE/BIOSIS (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2015-140299 A (TOKUYAMA DENTAL CORP.) 03 August 2015 (2015-08-03) claims, paragraphs [0007], [0010]-[0029], [0044], [0082], [0086], example 12	1-10
X	JP 2013-193971 A (TOKUYAMA DENTAL CORP.) 30 September 2013 (2013-09-30) claims, paragraphs [0002]-[0006], comparative example 13	1-4, 6-10
Y	JP 2009-114070 A (TOKUYAMA DENTAL CORP.) 28 May 2009 (2009-05-28) claims, paragraphs [0021]-[0040], [0101], examples	1-10
Y	JP 2013-067615 A (SANCASTLE WORLDWIDE CORP.) 18 April 2013 (2013-04-18) claims, paragraphs [0002]-[0004], [0012]-[0017], [0026]-[0028], [0046], [0051], [0055], [0074], examples	1-10
Y	JP 2000-302622 A (MARUTOMO KK) 31 October 2000 (2000-10-31) claims, paragraphs [0031], [0033], [0040], [0041], examples	1-10

☑ 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"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	Date of mailing of the international search report
27 March 2024	**09 April 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-508433 A (SOCIEDAD LIMITADA PARA EL DESARROLLO CIENTIFICO AP) 26 June 2001 (2001-06-26) claims, examples	1-10
Y	JP 2012-085857 A (SUN MEDICAL CO., LTD.) 10 May 2012 (2012-05-10) claims, paragraphs [0021]-[0024], [0041], examples	1-10
A	JP 2012-020975 A (TOKUYAMA DENTAL CORP.) 02 February 2012 (2012-02-02) entire text, all drawings	1-10
A	JP 2014-189488 A (KURARAY NORITAKE DENTAL INC.) 06 October 2014 (2014-10-06) entire text, all drawings	1-10
A	JP 2013-151545 A (THREE M INNOVATIVE PROPERTIES CO.) 08 August 2013 (2013-08-08) entire text, all drawings	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/003438

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2015-140299 A	03 August 2015	(Family: none)	
JP 2013-193971 A	30 September 2013	(Family: none)	
JP 2009-114070 A	28 May 2009	(Family: none)	
JP 2013-067615 A	18 April 2013	US 2013/0078292 A1 claims, paragraphs [0012]-[0017], [0026]-[0038], examples WO 2013/040952 A1 EP 2578272 A1 CN 103006701 A	
JP 2000-302622 A	31 October 2000	(Family: none)	
JP 2001-508433 A	26 June 2001	US 6413498 B1 claims, examples WO 1998/030191 A1 EP 968700 A1 CN 1244112 A	
JP 2012-085857 A	10 May 2012	(Family: none)	
JP 2012-020975 A	02 February 2012	(Family: none)	
JP 2014-189488 A	06 October 2014	(Family: none)	
JP 2013-151545 A	08 August 2013	US 2009/0208909 A1 entire text, all drawings WO 2006/055327 A1 EP 1819313 A1 CA 2587275 A KR 10-2012-0134150 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/003438

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

A61K 6/54(2020.01)i; A61K 8/19(2006.01)i; A61K 8/24(2006.01)i; A61K 8/37(2006.01)i; A61Q 11/00(2006.01)i
FI: A61K6/54; A61K8/24; A61K8/37; A61K8/19; A61Q11/00

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））

A61K6/54; A61K8/19; A61K8/24; A61K8/37; 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	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４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）

CAplus/REGISTRY/MEDLINE/EMBASE/BIOSIS (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2015-140299 A (株式会社トクヤマデンタル) 03.08.2015 (2015-08-03) 特許請求の範囲, [0007], [0010]-[0029], [0044], [0082], [0086], 実施例12	1-10
X	JP 2013-193971 A (株式会社トクヤマデンタル) 30.09.2013 (2013-09-30) 特許請求の範囲, [0002]-[0006], 比較例13	1-4,6-10
Y	JP 2009-114070 A (株式会社トクヤマデンタル) 28.05.2009 (2009-05-28) 特許請求の範囲, [0021]-[0040],[0101], 実施例	1-10
Y	JP 2013-067615 A (英屬維京群島商聖凱瑟世界股▲フン▼有限公司) 18.04.2013 (2013-04-18) 特許請求の範囲, [0002]-[0004], [0012]-[0017], [0026]-[0028], [0046], [0051], [0055], [0074], 実施例	1-10
Y	JP 2000-302622 A (株式会社丸友) 31.10.2000 (2000-10-31) 特許請求の範囲, [0031], [0033], [0040], [0041], 実施例	1-10

☑ 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
"D" 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
"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抵触するものではなく、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
27.03.2024	09.04.2024

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）

工藤　友紀 4C 1153

電話番号 03-3581-1101 内線 3452

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 2001-508433 A（ソシエダッド、リミターダ、パラ、エル、デサローリョ、シエンティフィコ、アプリカド）26.06.2001（2001－06－26） 特許請求の範囲，実施例	1-10
Y	JP 2012-085857 A（サンメディカル株式会社）10.05.2012（2012－05－10） 特許請求の範囲，[0021]-[0024]，[0041]，実施例	1-10
A	JP 2012-020975 A（株式会社トクヤマデンタル）02.02.2012（2012－02－02） 全文，全図	1-10
A	JP 2014-189488 A（クラレノリタケデンタル株式会社）06.10.2014（2014－10－06） 全文，全図	1-10
A	JP 2013-151545 A（スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー）08.08.2013（2013－08－08） 全文，全図	1-10

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/003438

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2015-140299 A	03.08.2015	（ファミリーなし）	
JP 2013-193971 A	30.09.2013	（ファミリーなし）	
JP 2009-114070 A	28.05.2009	（ファミリーなし）	
JP 2013-067615 A	18.04.2013	US 2013/0078292 A1 特許請求の範囲，[0012]-[0017]，[0026]-[0038]，実施例 WO 2013/040952 A1 EP 2578272 A1 CN 103006701 A	
JP 2000-302622 A	31.10.2000	（ファミリーなし）	
JP 2001-508433 A	26.06.2001	US 6413498 B1 特許請求の範囲，実施例 WO 1998/030191 A1 EP 968700 A1 CN 1244112 A	
JP 2012-085857 A	10.05.2012	（ファミリーなし）	
JP 2012-020975 A	02.02.2012	（ファミリーなし）	
JP 2014-189488 A	06.10.2014	（ファミリーなし）	
JP 2013-151545 A	08.08.2013	US 2009/0208909 A1 全文，全図 WO 2006/055327 A1 EP 1819313 A1 CA 2587275 A KR 10-2012-0134150 A	