

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2006年10月12日 (12.10.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/106947 A1

- (51) 国際特許分類:
A61K 8/24 (2006.01) C01B 25/32 (2006.01)
A61Q 11/00 (2006.01) C09K 3/14 (2006.01)
- (74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス (SIKS & CO.); 〒1040031 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).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/306900
- (22) 国際出願日: 2006年3月31日 (31.03.2006)
- (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2005-107056 2005年4月4日 (04.04.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東ソー・ファインケム株式会社 (TOSOH FINECHEM CORPORATION) [JP/JP]; 〒7460006 山口県周南市開成町455番地 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 安澤 一夫 (YASUZAWA, Kazuo) [JP/JP]; 〒7460043 山口県周南市新田2丁目11-50 Yamaguchi (JP). 徳留 功一 (TOKUDOME, Koichi) [JP/JP]; 〒7460082 山口県周南市下上岩屋2167-28 Yamaguchi (JP). 小林 洋 (KOBAYASHI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒7470816 山口県防府市華浦2丁目5-38 Yamaguchi (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ABRASIVE BASE INHIBITED FROM REACTING WITH FLUORINE COMPOUND AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: フッ素化合物との反応性を抑制した研磨基剤及びその製造方法

(57) Abstract: An abrasive base which is inhibited from reacting with NaF; and a process for producing the abrasive base. The process for abrasive base production comprises heating anhydrous calcium secondary phosphate in the presence of a magnesium compound and a polyphosphate. The amount of the magnesium compound to be present in terms of magnesium amount is in the range of 1,500-5,000 ppm of the anhydrous calcium secondary phosphate. The amount of the polyphosphate to be present is such that the molar ratio of the cation ingredient as a component of the polyphosphate to the magnesium in the magnesium compound is from $0.4/n$ to $12/n$ (wherein n is the valence of the cation ingredient). The heating is conducted at a temperature in the range of 100-300°C. The abrasive base contains magnesium and a polyphosphate and comprises, as the main component, anhydrous calcium secondary phosphate inhibited from reacting with a fluorine compound. The magnesium content is 1,500-5,000 ppm and the molar ratio of the cation ingredient contained as a component of the polyphosphate to the magnesium contained is from $0.4/n$ to $12/n$.

(57) 要約: NaFに対する反応性を抑制した研磨基剤及びその製造方法を提供する。第二リン酸カルシウム無水和物をマグネシウム含有化合物及び縮合リン酸塩の存在下で加熱処理することを含む、研磨基剤の製造方法。マグネシウム含有化合物の存在量が、第二リン酸カルシウム無水和物に対してマグネシウム量として1500~5000ppmの範囲であり、縮合リン酸塩の存在量が、マグネシウム含有化合物のマグネシウムに対する縮合リン酸塩を構成するカチオン成分のモル比が $0.4/n \sim 12/n$ の範囲 (但し、 n は上記カチオン成分の価数である) であり、加熱処理条件が、100~300°Cの範囲である。マグネシウムおよび縮合リン酸塩を含有し、フッ素化合物との反応性を抑制したものである第二リン酸カルシウム無水和物を主成分とする研磨基剤。マグネシウムの含有量が1500~5000ppmの範囲であり、縮合リン酸塩を構成するカチオン成分の含有量がマグネシウムの含有量に対するモル比として $0.4/n \sim 12/n$ の範囲である。

明 細 書

フッ素化合物との反応性を抑制した研磨基剤及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、フッ素化合物との反応性を抑制した研磨基剤およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 歯磨用研磨基剤として、長年、第二リン酸カルシウム(DCP)が使用されている。特公平7-106970号公報(特許文献1)には、X線回折法により測定した結晶子の大きさの平均値が200~3500オングストロームである結晶子を有するリン酸水素カルシウム・無水和物を70℃~1200℃の温度で焼成してなる研磨基材が開示されている。この公報に記載の発明は、低研磨-高清掃効果を有する上、水懸濁系において安定であり、水によるカルシウムイオンの溶出が可及的に防止された研磨基材を提供することを目的とするものである。

[0003] また、近年、歯磨中に虫歯防止用としてフッ素剤が多用されている。特許文献1は、実施例において、この研磨基材とフッ素剤であるモノフルオロリン酸Na(MFP)を含む練り歯磨きを記載している。しかし、第二リン酸カルシウム(DCP)は、フッ素剤、中でもフッ化Na(NaF)のFイオンと反応し、Fの虫歯予防効果を損なってしまう。そのため、フッ素剤としてフッ化Naを配合する歯磨きにおいては、第二リン酸カルシウム(DCP)は、フッ化Naとの反応性が低いシリカ剤にとって代られている。

[0004] 特許文献1:特公平7-106970号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 歯磨用のフッ素剤は、主に、モノフルオロリン酸Na(MFP)とフッ化Na(NaF)があり、NaFは速効力があることから、使用されている範囲が広い。一方、上述のように、シリカ以外の歯磨基剤(DCP、炭酸Ca、水酸化Alなど)は、NaFとの反応性(Fイオンとの反応性)が高いため、NaFをフッ素剤として含む歯磨剤には使用できなかった。そのため、シリカ以外の歯磨基剤を使用する場合は、Fイオン徐方性のMFPが使用される。

特許文献1に記載のように、リン酸水素カルシウム・無水和物は、モノフルオロリン酸Na (MFP)との組み合わせでしか使用できない。しかし、NaFの方がMFPに比べて速効力があるため、実際には、NaFとシリカ剤とを組み合わせた歯磨が主流になっている。

[0006] このような状況下、フッ素剤であるNaFとの反応性が低く、長期間、NaFを安定的に維持できる第二リン酸カルシウム(DCP)の開発が、長年にわたり試みられている。しかし、長年の努力にも関わらず、これまで実用に供し得るほどの安定性を有するものは知られていない。

[0007] そこで、本発明は、NaFに対する反応性を抑制した研磨基剤及びその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決する本発明は、以下のとおりである。

[1]第二リン酸カルシウム無水和物をマグネシウム含有化合物及び縮合リン酸塩の存在下で加熱処理することを含む、研磨基剤の製造方法であって、

マグネシウム含有化合物の存在量は、第二リン酸カルシウム無水和物に対してマグネシウム量として1500～5000ppmの範囲であり、

縮合リン酸塩の存在量が、マグネシウム含有化合物のマグネシウムに対する縮合リン酸塩を構成するカチオン成分のモル比が $0.4/n \sim 12/n$ の範囲(但し、 n は上記カチオン成分の価数である)であり、かつ

加熱処理条件が、100～300℃の範囲である前記製造方法。

[2]マグネシウム含有化合物が、(1)第二リン酸カルシウム無水和物に含まれているマグネシウム含有化合物、(2)加熱処理前に第二リン酸カルシウム無水和物に添加されたマグネシウム含有化合物、または(3)第二リン酸カルシウム無水和物に含まれているマグネシウム含有化合物及び加熱処理前に第二リン酸カルシウム無水和物に添加されたマグネシウム含有化合物である[1]に記載の製造方法。

[3]前記第二リン酸カルシウム無水和物が、第二リン酸カルシウム二水和物を100～200℃で脱水して得たものである[1]に記載の製造方法。

[4]前記第二リン酸カルシウム無水和物が、第二リン酸カルシウム二水和物のスラリーを80～110℃で脱水して得たものである[1]に記載の製造方法。

[5]マグネシウム含有化合物が、水酸化マグネシウム、第一リン酸マグネシウム、第二リン酸マグネシウム、第三リン酸マグネシウム、及びピロリン酸マグネシウムからなる群から選ばれる少なくとも1種である[1]～[4]のいずれかに記載の製造方法。

[6]縮合リン酸塩がピロリン酸塩、ポリリン酸塩、メタリン酸塩またはウルトラリン酸塩であり、縮合リン酸塩を構成するカチオン成分が、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、またはアンモニウムである[1]～[5]のいずれかに記載の製造方法。

[7]縮合リン酸塩がピロリン酸塩であり、かつピロリン酸塩が、加熱処理する前に、第二リン酸カルシウムに添加されたピロリン酸塩である[1]～[5]のいずれかに記載の製造方法。

[8]ピロリン酸塩が、ピロリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム、ピロリン酸カルシウム、ピロリン酸マグネシウム及びピロリン酸アンモニウムから成る群から選ばれる少なくとも1種である[6]または[7]に記載の製造方法。

[9]縮合リン酸塩がポリリン酸塩であり、かつポリリン酸塩が、加熱処理する前に、第二リン酸カルシウムに添加されたポリリン酸塩である[1]～[5]のいずれかに記載の製造方法。

[10]ポリリン酸塩が、ポリリン酸ナトリウム、ポリリン酸カリウム、ポリリン酸カルシウム、ポリリン酸アンモニウム及び、ポリリン酸マグネシウムから成る群から選ばれる少なくとも1種である[9]に記載の製造方法。

[11]130℃付近に吸熱ピークを示さなくなるまで加熱処理した第二リン酸カルシウム無水和物にマグネシウム含有化合物及び縮合リン酸塩を混合することを含む、研磨基剤の製造方法であって、

マグネシウム含有化合物の存在量は、第二リン酸カルシウム無水和物に対してマグネシウム量として1500～5000ppmの範囲であり、

縮合リン酸塩の存在量が、マグネシウム含有化合物のマグネシウムに対する縮合リン酸塩を構成するカチオン成分のモル比が $0.4/n \sim 12/n$ の範囲(但し、 n は上記カチオン成分の価数である)である前記製造方法。

[12]マグネシウム含有化合物が、水酸化マグネシウム、第一リン酸マグネシウム、第

二リン酸マグネシウム、第三リン酸マグネシウム、及びピロリン酸マグネシウムからなる群から選ばれる少なくとも1種である[11]に記載の製造方法。

[13]縮合リン酸塩がピロリン酸塩、ポリリン酸塩、メタリン酸塩またはウルトラリン酸塩であり、縮合リン酸塩を構成するカチオン成分が、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、またはアンモニウムである[11]に記載の製造方法。

[14]研磨基剤がフッ素化合物との反応性を抑制したものである[1]～[13]のいずれかに記載の製造方法。

[15][1]～[11]のいずれかに記載の製造方法によって得られる、フッ素化合物との反応性を抑制した研磨基剤。

[16]第二リン酸カルシウム無水和物を主成分とする研磨基剤であって、マグネシウムおよび縮合リン酸塩を含有し、フッ素化合物との反応性を抑制したものである前記研磨基剤。

[17]マグネシウムの含有量が1500～5000ppmの範囲であり、縮合リン酸塩の存在量が、マグネシウムに対する縮合リン酸塩を構成するカチオン成分のモル比が $0.4/n \sim 12/n$ の範囲である(但し、 n は上記カチオン成分の価数である)[16]に記載の研磨基剤。

[18]フッ素化合物がフッ化ナトリウムである[15]～[17]のいずれかに記載の研磨基剤。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、実用に耐え得る程度のNaFに対する反応性を抑制した研磨基剤を提供することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0010] 本発明は、第二リン酸カルシウム無水和物をマグネシウム含有化合物及び縮合リン酸塩の存在下で加熱処理することを含む、フッ素化合物との反応性を抑制する効果を有する研磨基剤の製造方法に関する(第一の態様)。

さらに本発明は、130℃付近に吸熱ピークを示さなくなるまで加熱処理した第にマグネシウム含有化合物及び縮合リン酸塩を混合することを含む、フッ素化合物との反応性を抑制する効果を有する研磨基剤の製造方法に関する(第二の態様)。

[0011] 以下、第一の態様について説明する。

本発明の研磨基剤の製造方法に用いる第二リン酸カルシウム無水和物は、第二リン酸カルシウム無水和物であれば特に制限はない。例えば、(1)水酸化カルシウムとリン酸とを、第二リン酸カルシウム無水和物が生成する温度である、例えば、約80℃で反応させ、生成した第二リン酸カルシウム無水和物を分離乾燥することで得られたもの、(2)水酸化カルシウムとリン酸とを第二リン酸カルシウム二水和物が生成する温度である約40℃で反応させ、生成した第二リン酸カルシウム二水和物を分離乾燥した後に、脱水して得られた第二リン酸カルシウム無水和物などを挙げることができる。第二リン酸カルシウム二水和物の脱水は、例えば、100～200℃で行うことが出来、特に、150～170℃の範囲で行うことが好ましい。さらに、本発明の研磨基剤の製造方法に用いる第二リン酸カルシウム無水和物としては、(3)上記(2)で生成した第二リン酸カルシウム二水和物をスラリーのまま、80℃以上に加熱することで脱水して得られる第二リン酸カルシウム無水和物を挙げることにも出来る。この加熱は、好ましくは110℃以下で行う。

[0012] 本発明の方法の熱処理の際に、第二リン酸カルシウム無水和物とともに存在するマグネシウム含有化合物は、(1)第二リン酸カルシウム無水和物に含まれているマグネシウム含有化合物、(2)加熱処理前に第二リン酸カルシウム無水和物に添加されたマグネシウム含有化合物、または(3)第二リン酸カルシウム無水和物に含まれているマグネシウム含有化合物及び加熱処理前に第二リン酸カルシウム無水和物に添加されたマグネシウム含有化合物である。第二リン酸カルシウム無水和物には、一般に、原料に由来するマグネシウムが不純物として含有されている。(1)の第二リン酸カルシウム無水和物に含まれているマグネシウム含有化合物は、原料に由来する不純物として含有されるマグネシウムの化合物である。さらに、本発明におけるマグネシウム含有化合物は、不純物に由来するマグネシウム化合物以外の、新たに第二リン酸カルシウム無水和物に添加されたマグネシウム含有化合物である。これが、(2)の加熱処理前に第二リン酸カルシウム無水和物に添加されたマグネシウム含有化合物である。さらに、本発明におけるマグネシウム含有化合物は、この両者、即ち、(3)の第二リン酸カルシウム無水和物に含まれているマグネシウム含有化合物及び加熱処理前に第

二リン酸カルシウム無水和物に添加されたマグネシウム含有化合物であることもできる。(1)及び(3)における、「第二リン酸カルシウム無水和物に含まれているマグネシウム含有化合物」は、どのような化合物であってもよい。但し、そのようなマグネシウム含有化合物は、一般には、リン酸マグネシウムである。但し、リン酸マグネシウム以外のマグネシウム含有化合物であってもよい。

[0013] マグネシウム含有化合物を、第二リン酸カルシウム無水和物に新たに添加する場合、マグネシウム含有化合物はとして、例えば、固体(粉末または顆粒状)のものを用いることができる。この場合、マグネシウム含有化合物は、例えば、水酸化マグネシウム、塩化マグネシウム、第一リン酸マグネシウム、第二リン酸マグネシウム、第三リン酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、酸化マグネシウム、硝酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、酢酸マグネシウム、安息香酸マグネシウム、乳酸マグネシウム、オレイン酸マグネシウム、しゅう酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウム、ピロリン酸マグネシウムまたはコハク酸マグネシウムなどであることができ、これらの混合物であることもできる。但し、マグネシウム含有化合物は水酸化マグネシウム、第一リン酸マグネシウム、第二リン酸マグネシウム、第三リン酸マグネシウム、又はピロリン酸マグネシウムであることが好ましく、第二リン酸マグネシウム、又は第三リン酸マグネシウムであることが特に好ましい。

[0014] 本発明の製造方法で用いる縮合リン酸塩は、例えば、ピロリン酸塩、ポリリン酸塩、メタリン酸塩またはウルトラリン酸塩であることができる。さらに、縮合リン酸塩を構成するカチオン成分は、例えば、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、またはアンモニウムであることができる。

[0015] 縮合リン酸塩は、好ましくはピロリン酸塩であることができ、ピロリン酸塩は、例えば、ピロリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム、ピロリン酸カルシウム、ピロリン酸水素ナトリウム、ピロリン酸水素カリウム、ピロリン酸アルミニウム、ピロリン酸水素アルミニウム、ピロリン酸マグネシウムまたはピロリン酸アンモニウムなどであることができ、これらの混合物であることもできる。但し、ピロリン酸塩はピロリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム、ピロリン酸カルシウム、ピロリン酸マグネシウムまたはピロリン酸アンモニウムであることが好ましく、ピロリン酸ナトリウムであることが特に好ましい。

- [0016] さらに縮合リン酸塩は、好ましくはポリリン酸塩であることができ、ポリリン酸塩としては、例えば、ポリリン酸ナトリウム、ポリリン酸カリウム、ポリリン酸アルミニウム、ポリリン酸マグネシウム、ポリリン酸アンモニウム等を挙げることができる。また、メタリン酸塩としては、例えば、メタリン酸ナトリウム、メタリン酸カリウム、メタリン酸アルミニウム、メタリン酸マグネシウム、メタリン酸アンモニウム等を挙げることができる。また、ウルトラリン酸塩としては、例えば、ウルトラリン酸ナトリウム、ウルトラリン酸カリウム、ウルトラリン酸アルミニウム、ウルトラリン酸マグネシウム、ウルトラリン酸アンモニウム等を挙げることができる。
- [0017] マグネシウム含有化合物および縮合リン酸塩は、例えば、固体(粉末または顆粒状)のものを第二リン酸カルシウム無水和物と混合し、次いで、加熱処理される。あるいは、マグネシウム含有化合物および縮合リン酸塩を含む水溶液または懸濁液を、第二リン酸カルシウム無水和物に、混合または噴霧した後に、加熱処理してもよい。
- [0018] マグネシウム含有化合物の存在量は、第二リン酸カルシウム無水和物に対してマグネシウム量として1500～5000ppmの範囲とする。「マグネシウム量として」とは、第二リン酸カルシウム無水和物に含まれているマグネシウム含有化合物及びマグネシウム含有化合物に由来するマグネシウムの合計量を意味する。第二リン酸カルシウム無水和物に不純物として含まれるマグネシウム化合物に由来するマグネシウム量も含まれる。マグネシウム含有化合物の存在量は、第二リン酸カルシウム無水和物に対してマグネシウム量として、好ましくは1700～4000ppmの範囲であり、より好ましくは2000～3000ppmの範囲である。マグネシウム含有化合物の添加量が、マグネシウム量として1500ppm未満では、得られるF安定性が十分でなくなる。即ち、短期間でのF安定性のレベルが低く、長期のF安定性も著しく低下する。マグネシウム含有化合物の添加量が、マグネシウム量として5000ppmを超えるとマグネシウム含有化合物がFイオンと反応し結果として安定性が失われる傾向がある。
- [0019] 縮合リン酸塩の存在量は、マグネシウム含有化合物のマグネシウムに対する縮合リン酸塩を構成するカチオン成分のモル比が $0.4/n \sim 12/n$ の範囲(但し、 n は上記カチオン成分の価数である)とする。このモル比は、好ましくは $0.6/n \sim 10/n$ の範囲であり、より好ましくは、 $0.7/n \sim 8/n$ の範囲である。 n は、カチオン成分がナトリウ

ム、カリウム、アンモニウムなどの1価の場合、1であり、上記モル比は、0.4～12の範囲となる。また、nは、カチオン成分がマグネシウムなどの2価の場合、2であり、上記モル比は、0.2～6の範囲となる。さらに、nは、カチオン成分がアルミニウムなどの3価の場合、3であり、上記モル比は、 $0.4/3 \sim 4$ の範囲となる。

[0020] 縮合リン酸塩の添加量は、マグネシウム含有化合物に由来するマグネシウムに対する縮合リン酸塩を構成するカチオン成分のモル比が、 $0.4/n$ 未満では、短期及び長期のいずれのF安定性も劣る。このモル比が、 $12/n$ を超える場合、短期安定性は良好であるが、長期安定性が低下する傾向にある。

[0021] 本発明の製造方法では、マグネシウム含有化合物および縮合リン酸塩を添加した第二リン酸カルシウム無水和物の加熱処理条件は、温度が $100 \sim 300^\circ\text{C}$ の範囲である。加熱温度は、好ましくは $150 \sim 250^\circ\text{C}$ の範囲である。加熱処理は、加熱処理より、少なくとも、添加した縮合リン酸塩水和物の結晶水が脱離するまで行うことが適当である。加熱処理時間は、この点を考慮しつつ、例えば、 $1 \sim 10$ 時間の範囲で行われる。ただし、この範囲に限定されない。

[0022] 以下、第二の態様について説明する。

本発明の第二の態様では、 130°C 付近に吸熱ピークを示さなくなるまで加熱処理した第二リン酸カルシウム無水和物にマグネシウム含有化合物及び縮合リン酸塩を混合することを含む。

[0023] この研磨基剤の製造方法に用いる第二リン酸カルシウム無水和物は、 130°C 付近に吸熱ピークを示さなくなるまで加熱処理した第二リン酸カルシウム無水和物である。このような第二リン酸カルシウム無水和物は、本発明の第一の態様において説明した(1)～(3)の第二リン酸カルシウム無水和物を $100 \sim 300^\circ\text{C}$ 、好ましくは $150 \sim 250^\circ\text{C}$ で $1 \sim 10$ 時間、加熱処理したものを挙げることができる。加熱処理の条件は、TG-DATによる熱分析の結果、 130°C 付近に吸熱ピークを示さない第二リン酸カルシウム無水和物が得られるように適宜決定できる。

[0024] 第二リン酸カルシウム無水和物に添加混合されるマグネシウム含有化合物として、例えば、固体(粉末または顆粒状)のものを用いることができる。この場合のマグネシウム含有化合物の例は、第一の態様と同様である。第二の態様で用いる縮合リン酸

塩の例も、第一の態様と同様である。

- [0025] マグネシウム含有化合物および縮合リン酸塩は、例えば、固体(粉末または顆粒状)のものを加熱処理した第二リン酸カルシウム無水和物と混合する。混合は、例えば、市販の粉体混合装置(例えばリボンミキサー、V型混合器)を用いて行うことができる。但し、混合方法は上記方法に限定されるものではない。また、混合は、第二リン酸カルシウム無水和物とマグネシウム含有化合物および縮合リン酸塩が、ほぼ均一に混ざるように行えば良く、使用する混合装置の種類や混合条件、さらには、第二リン酸カルシウム無水和物、マグネシウム含有化合物および縮合リン酸塩の粒度や混合比等を考慮して適宜決定できる。
- [0026] マグネシウム含有化合物および縮合リン酸塩を含む水溶液または懸濁液を、加熱処理した第二リン酸カルシウム無水和物に、混合または噴霧した後に混合することもできる。この場合には、混合または噴霧した後の混合後に、混合物を乾燥する。
- [0027] マグネシウム含有化合物の存在量は、第二リン酸カルシウム無水和物に対してマグネシウム量として1500～5000ppmの範囲とする。「マグネシウム量として」とは、第二リン酸カルシウム無水和物に含まれているマグネシウム含有化合物及びマグネシウム含有化合物に由来するマグネシウムの合計量を意味する。加熱処理した第二リン酸カルシウム無水和物に不純物として含まれるマグネシウム化合物に由来するマグネシウム量も含まれる。マグネシウム含有化合物の存在量は、第二リン酸カルシウム無水和物に対してマグネシウム量として、好ましくは1700～4000ppmの範囲であり、より好ましくは2000～3000ppmの範囲である。マグネシウム含有化合物の添加量が、マグネシウム量として1500ppm未満では、得られるF安定性が十分でなくなる。即ち、短期間でのF安定性のレベルが低く、長期のF安定性も著しく低下する。マグネシウム含有化合物の添加量が、マグネシウム量として5000ppmを超えるとマグネシウム含有化合物がFイオンと反応し結果として安定性が失われる傾向がある。
- [0028] 縮合リン酸塩の存在量は、マグネシウム含有化合物のマグネシウムに対する縮合リン酸塩を構成するカチオン成分のモル比が $0.4/n \sim 12/n$ の範囲(但し、 n は上記カチオン成分の価数である)とする。このモル比は、好ましくは $0.6/n \sim 10/n$ の範囲であり、より好ましくは、 $0.7/n \sim 8/n$ の範囲である。 n は、カチオン成分がナトリウ

ム、カリウム、アンモニウムなどの1価の場合、1であり、上記モル比は、0.4～12の範囲となる。また、 n は、カチオン成分がマグネシウムなどの2価の場合、2であり、上記モル比は、0.2～6の範囲となる。さらに、 n は、カチオン成分がアルミニウムなどの3価の場合、3であり、上記モル比は、 $0.4/3 \sim 4$ の範囲となる。

[0029] 縮合リン酸塩の添加量は、マグネシウム含有化合物に由来するマグネシウムに対する縮合リン酸塩を構成するカチオン成分のモル比が、 $0.4/n$ 未満では、短期及び長期のいずれのF安定性も劣る。このモル比が、 $12/n$ を超える場合、短期安定性は良好であるが、長期安定性が低下する傾向にある。

[0030] 本発明によれば、第二リン酸カルシウム無水和物を主成分とし、マグネシウムおよび縮合リン酸塩を含有する研磨基剤が提供される。この研磨基剤は、フッ素化合物、特に、フッ化ナトリウムとの反応性が抑制されたものである。縮合リン酸塩は前述の製造方法で説明したものと同様である。

[0031] 本発明の研磨基剤は、マグネシウムの含有量が1500～5000ppmの範囲であり、縮合リン酸塩を構成するカチオン成分の含有量がマグネシウムの含有量に対するモル比として $0.4/n \sim 12/n$ の範囲である。

[0032] マグネシウムの含有量は、好ましくは1700～4000ppmの範囲であり、より好ましくは2000～3000ppmの範囲である。本発明の研磨基剤のマグネシウム含有量は、研磨基剤の調製に際して新たに添加したマグネシウム含有化合物に由来するマグネシウム量と、第二リン酸カルシウム無水和物に不純物として含まれるマグネシウム化合物に由来するマグネシウム量の合計である。第二リン酸カルシウム無水和物に不純物として含まれるマグネシウム化合物に由来するマグネシウム量は、第二リン酸カルシウム無水和物の原料であるCaOの種類(産地)や第二リン酸カルシウム無水和物の製造方法および条件により変化するが、一般には、500～1500ppmの範囲である。上記マグネシウムの含有量が、1500ppm～5000ppmの範囲外では、得られるF安定性が十分でなくなる。即ち、短期間でのF安定性のレベルが低く、長期のF安定性も著しく低下する。

[0033] 縮合リン酸塩を構成するカチオン成分の含有量は、マグネシウムの含有量(研磨基剤の調製に際して新たに添加したマグネシウム含有化合物に由来するマグネシウム

量と、第二リン酸カルシウム無水和物に不純物として含まれるマグネシウム化合物に由来するマグネシウム量の合計)に対するモル比として、 $0.4/n \sim 12/n$ の範囲であり、好ましくは $0.6/n \sim 10/n$ の範囲であり、より好ましくは、 $0.7/n \sim 8/n$ の範囲である。縮合リン酸塩を構成するカチオン成分の含有量がマグネシウムの含有量に対するモル比として $0.4/n \sim 12/n$ の範囲であることで、フッ素化合物、特に、フッ化ナトリウムとの反応性が長期間抑制され、短期及び長期のF安定性も良好となる。

- [0034] 本発明の研磨基剤は、後述する試験方法において、1000ppmのフッ化ナトリウムと共存させて、50℃、30日における、残存F濃度が700ppm以上の安定性を有するものである。即ち、本発明において「フッ化ナトリウムとの反応性が抑制されたもの」とは、上記条件における試験において、残存F濃度が700ppm以上を示すものであることを意味する。

実施例

- [0035] 以下本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

[0036] 実施例1

[第二リン酸カルシウム無水和物の調製]

ステンレス製3Lの容器に1200gの水を入れ、攪拌しながら40℃まで昇温した。40℃昇温後、75%リン酸と120g-CaO/L石灰乳を同時に添加した。この時、反応液のpHは4.0付近一定となる様に調整した。規定量のリン酸を添加し終えたら、スラリーpHを6付近に調整した。pH調整後、スラリーを93℃まで加熱し、1時間熟成を行ない無水化を行なった。無水化後、スラリーをG4濾紙でろ過し、ケーキを分取し、70℃で一晩乾燥し、第二リン酸カルシウム無水和物のサンプル 300gを得た。第二リン酸カルシウム無水和物のサンプル中のMg量は1250ppmであった。

- [0037] [マグネシウム含有化合物及びピロリン酸ナトリウムの添加]

上記第二リン酸カルシウム無水和物のサンプル100gに対して、 $Mg(OH)_2$ を0.72wt%、及び $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ を2.75wt%添加し、スクリーキャップ式プラスチック容器(1L)に入れ、約5分間手で振って混合した。 $Mg(OH)_2$ の添加量は、マグネシウム3000ppm相当であった。混合後の試料を200℃の乾燥器中で2時間、開放系で熱処理して、本発明の研磨基剤サンプル1を得た。

- [0038] 上記加熱処理により得られた研磨基剤サンプル1のマグネシウム含有化合物の存在量は、ICP(誘導結合高周波プラズマ分光)分析の結果、第二リン酸カルシウム無水和物に対するマグネシウム量として3600ppmであった。また、ナトリウムの存在量は、上記と同様にICP(誘導結合高周波プラズマ分光)分析の結果、4000ppmであった。マグネシウムに対するナトリウムのモル比は1.17であった。
- [0039] 上記第二リン酸カルシウム無水和物のサンプル30gに対して、水酸化マグネシウムを0.24wt%、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ を2.75wt%を添加し、スクリーキャップ式プラスチック容器(0.3L)に入れ、約5分間手で振って混合し、混合後の試料を230℃の乾燥器中で1時間、開放系で熱処理して、本発明の研磨基剤サンプル2を得た。加熱処理により得られた研磨基剤サンプル2のマグネシウム及びナトリウムの存在量は、上記と同様にICP分析により求めた。
- [0040] 上記第二リン酸カルシウム無水和物のサンプル30gに対して、 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 0.56wt%および $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 3.1wt%を添加し、スクリーキャップ式プラスチック容器(0.3L)に入れ、約5分間手で振って混合し、混合後の試料を230℃の乾燥器中で1時間、開放系で熱処理して、本発明の研磨基剤サンプル3を得た。加熱処理により得られた研磨基剤サンプル3のマグネシウム及びナトリウムの存在量は、上記と同様にICP分析により求めた。
- [0041] 尚、比較のため、上記第二リン酸カルシウム無水和物のサンプル30gに対して、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ のみを2.75wt%を添加し、スクリーキャップ式プラスチック容器(0.3L)に入れ、約5分間手で振って混合し、混合後の試料を230℃の乾燥器中で1時間、開放系で熱処理して、比較サンプルも作成した。加熱処理により得られた比較サンプルのマグネシウム及びナトリウムの存在量は、上記と同様にICP分析により求めた。
- [0042] [F安定性評価方法]
- 100mlのスクリーキャップ付きポリエチレン製容器に評価試料4.89g、42%グリセリン溶液45g、フッ化ナトリウム0.11gを加え、シェイカーで5分攪拌の後、所定温度に設定した恒温器内に静置する。この試料を所定時間(日)後に、ろ過、固液分離し、ろ液中のF濃度を、Fイオン電極を用いて測定する。この方法により、上記研磨基剤サンプル1、2、3及び比較サンプルのF安定性評価を行い、結果を表1に示す。

[0043] [表1]

	F 安定性 (残存 F-ppm)		Mg (ppm)	Na (ppm)	Na/ Mg モル比
	50°C × 7 日	50°C × 30 日			
研磨基剤サンプル 1	862	777	3600	4000	1.17
研磨基剤サンプル 2	858	847	2310	5310	2.42
研磨基剤サンプル 3	847	827	2150	5970	2.93
比較サンプル	635	16	1340	5010	3.95

[0044] マグネシウムの含有量が1500～5000ppmの範囲である3600ppmであり、ナトリウムの含有量がマグネシウムの含有量に対するモル比として0.5～9の範囲である1.17である本発明の第二リン酸カルシウム無水和物を主成分とする研磨基剤1は、50°C、30日における、残存F濃度が700ppm以上の極めて優れた、実用に供し得るフッ化ナトリウムに対する安定性を有するものであった。

[0045] マグネシウムの含有量が1500～5000ppmの範囲である2310ppmであり、ナトリウムの含有量がマグネシウムの含有量に対するモル比として0.5～9の範囲である2.42である本発明の第二リン酸カルシウム無水和物を主成分とする研磨基剤2は、50°C、30日における、残存F濃度が700ppm以上の極めて優れた、実用に供し得るフッ化ナトリウムに対する安定性を有するものであった。

[0046] マグネシウムの含有量が1500～5000ppmの範囲である2150ppmであり、ナトリウムの含有量がマグネシウムの含有量に対するモル比として0.5～9の範囲である2.93である本発明の第二リン酸カルシウム無水和物を主成分とする研磨基剤3は、50°C、30日における、残存F濃度が700ppm以上の極めて優れた、実用に供し得るフッ化ナトリウムに対する安定性を有するものであった。

[0047] 比較サンプルは、ナトリウムの含有量はマグネシウムの含有量に対するモル比として0.5～9の範囲である3.95であるが、マグネシウムの含有量が1500～5000ppmの範囲外である1340ppmである。その結果、50°C、30日における残存F濃度が16ppmであり、フッ素化合物との反応性に対する抑制効果は示さなかった。

[0048] 比較例1

特許文献1の実施例に記載された、研磨剤IのF安定性評価を行った。

TFC(東ソー・ファインケム(株))製品DCP-C 100gに対して、 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (第

3リン酸マグネシウム)を1.12wt%添加し、スクリーキャップ式プラスチック容器(1L)に入れ、実施例1と同様に混合した後、150℃乾燥器中で2時間熱処理を行ない、研磨剤サンプルを得た。マグネシウム及びナトリウムの存在量は、上記と同様にICP分析により求めた。このサンプルのF安定性評価及び組成分析を上記と同様に行った。結果を表2に示す。

[0049] [表2]

	F 安定性 (残存 F-ppm)		Mg (ppm)	Na (ppm)	Na/ Mg モル比
	50℃×7 日	50℃×30 日			
研磨剤サンプル	276	18	3700	35	0.01

[0050] 上記結果から、特許文献1においては、実施例に記載された研磨剤IIは、フッ化ナトリウムに対する安定性は、本発明の研磨基剤に比べて、はるかに低く、実用できるレベルのフッ素剤に対する安定性は有さないことが分かる。尚、特許文献1の実施例においては、フッ素剤としてモノフルオロリン酸ナトリムを使用しており、フッ化ナトリウムに対する安定性は試験されていない。

[0051] 比較例2

特許文献1の実施例に記載された研磨剤Iの調製では、加熱条件は、150℃、2時間であった。この条件を、上記実施例1の処理温度よりやや高い230℃に変更した場合、及び／または $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (第3リン酸マグネシウム)の添加量を増加した場合に、F安定性評価結果にどのような影響があるかについても試験を行った。結果を表3に示す。

[0052] [表3]

	添加量 重量部	熱処理 温度(℃)	時間(hr)	F 安定性 (残存 F-ppm)	
				50℃×7 日	50℃×30 日
1	1.12	150	2	193	15
2	2.24	150	2	298	135
3	4.7	150	2	188	128
4	1.12	230	2	484	370
5	2.24	230	2	474	357
6	4.7	230	2	444	182

[0053] 上記結果から、特許文献1においては、実施例に記載された研磨剤Iについて、加熱処理の温度及び第3リン酸マグネシウムの添加量を変化させても、依然として、フッ化ナトリウムに対する安定性は、本発明の研磨基剤に比べて、はるかに低く、これら研磨剤Iをさらに改変したものであっても、実用できるレベルのフッ素剤に対する安定性は有さないことが分かる。

[0054] 実施例2

TFC製品 DCP-C (Mg濃度:1630ppm)30gに対してピロリン酸ナトリウムを4.21wt%加え、スクリーキャップ式プラスチック容器(0.3L)にいれ、実施例1と同様に混合した後、230℃乾燥器中で、一時間熱処理を行ない、研磨剤サンプルを得た。このサンプルのF安定性評価を上記実施例1と同様に行なった。マグネシウム及びナトリウムの存在量は、上記と同様にICP分析により求めた。結果を表4に示す。

[0055] [表4]

	残存 F—ppm	Mg 濃度(ppm)	Na 濃度(ppm)	Na/Mg
50℃×7 日	817	1560	7900	5.35
50℃×30 日	711	—	—	—

[0056] 実施例3

TFC製品 DCP-A (Mg濃度:1710ppm)30gに対してピロリン酸ナトリウムを3.82wt%加え、スクリーキャップ式プラスチック容器(0.3L)にいれ、実施例1と同様に混合した後、230℃乾燥器中で、一時間熱処理を行ない、研磨剤サンプルを得た。このサンプルのF安定性評価を上記実施例1と同様に行なった。マグネシウム及びナトリウムの存在量は、上記と同様にICP分析により求めた。結果を表5に示す。

[0057] [表5]

	残存 F—ppm	Mg 濃度(ppm)	Na 濃度(ppm)	Na/Mg
50℃×7 日	848	1640	7400	4.77
50℃×30 日	797	—	—	—

[0058] 実施例4

[第二リン酸カルシウム無水和物の調製]

実施例1と同様の方法で第二リン酸カルシウム無水和物を合成した。合成した第二

リン酸カルシウム無水和物のMg濃度は、1850ppmであった。

[0059] [F安定性評価サンプルの調製]

上記第二リン酸カルシウム無水和物 30gに対して水酸化マグネシウムを0.24wt%、トリポリリン酸Na($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$)添加量条件を下表の様に変えて、スクリーキャップ式プラスチック容器(0.3L)にいれ、実施例1と同様に混合した後、200℃乾燥器中で、2時間熱処理を行ない、研磨剤サンプルを得た。このサンプルのF安定性評価を前述と同様に行なった。結果を表6に示す。

[0060] [表6]

トリポリリン酸 Na 添加量	残存 F—ppm		試料中濃度		モル比
	50℃×7 日	50℃×30 日	Mg(ppm)	Na(ppm)	Na/Mg
0.3wt%	220	18	2810	930	0.35
1wt%	848	814	2790	3080	1.16
2.2wt%	887	821	2760	6700	2.56
6wt%	868	828	2660	17600	6.99
8wt%	833	827	2600	23000	9.34

※Mg, Na の分析:ICP(誘導結合高周波プラズマ分光)分析

[0061] 実施例5

[第二リン酸カルシウム無水和物の加熱処理]

実施例4で合成した第二リン酸カルシウム無水和物(Mg濃度、1850ppm)1500gをステンレス製バットに入れ、230℃乾燥器中で1時間、開放系で熱処理を行い、加熱処理第二リン酸カルシウム無水和物を得た。加熱処理後の第二リン酸カルシウム無水和物の熱分析(TG-DTA)の結果を図1に示し、加熱処理前の第二リン酸カルシウム無水和物の熱分析(TG-DTA)の結果を図2に示す。図1および2から分かるように、加熱処理前の第二リン酸カルシウム無水和物は、約130℃付近に吸熱ピークが見られるのに対して、加熱処理後の第二リン酸カルシウム無水和物では、この吸熱ピークが見られなかった。

[0062] [F安定化評価サンプルの調整]

上記加熱処理第二リン酸カルシウム無水和物30gに対して、 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 0.56 wt%および $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 3.1wt% を加え、スクリーキャップ式プラスチック容器(0.

3L)に入れ、約5分間手で振って混合し、研磨剤サンプルを得た。このサンプルのF安定性評価を、実施例1に示したF安定性評価方法と同様の方法で行った。マグネシウム及びナトリウムの存在量は、上記と同様ICP分析により求めた。結果を表7に示す。

[0063] [表7]

	残存 F-ppm	Mg 濃度 (ppm)	Na 濃度 (ppm)	Na/Mg
50°C × 7 日	873	2712	6100	2.37
50°C × 30 日	848	—	—	—

産業上の利用可能性

[0064] 本発明の研磨基剤は、歯磨き用の研磨基剤として利用可能である。

図面の簡単な説明

[0065] [図1]実施例5における加熱処理後の第二リン酸カルシウム無水和物の熱分析(TG—DTA)の結果。

[図2]実施例5における加熱処理前の第二リン酸カルシウム無水和物の熱分析(TG—DTA)の結果。

請求の範囲

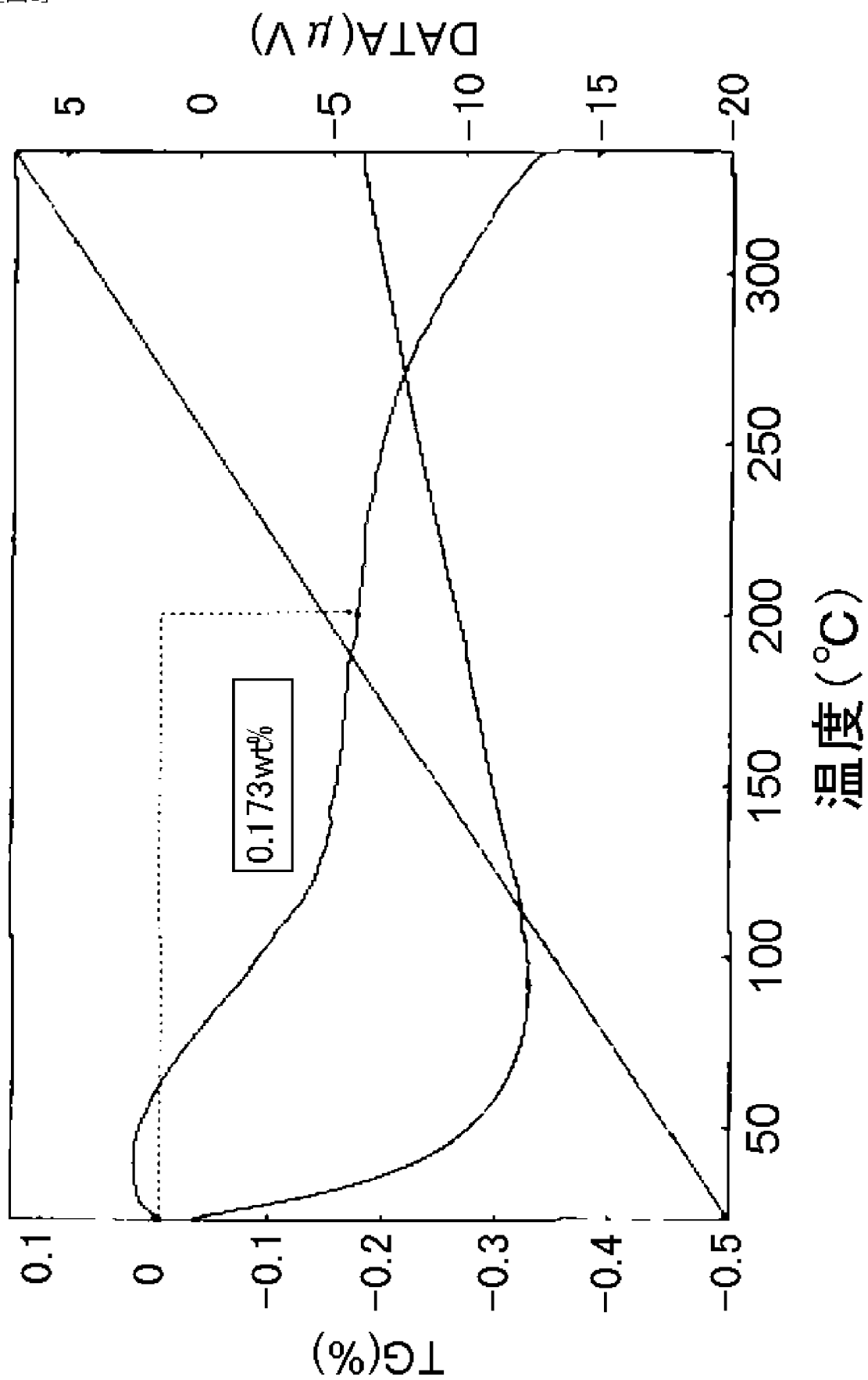
- [1] 第二リン酸カルシウム無水和物をマグネシウム含有化合物及び縮合リン酸塩の存在下で加熱処理することを含む、研磨基剤の製造方法であって、
マグネシウム含有化合物の存在量は、第二リン酸カルシウム無水和物に対してマグネシウム量として1500～5000ppmの範囲であり、
縮合リン酸塩の存在量が、マグネシウム含有化合物のマグネシウムに対する縮合リン酸塩を構成するカチオン成分のモル比が $0.4/n \sim 12/n$ の範囲(但し、 n は上記カチオン成分の価数である)であり、かつ
加熱処理条件が、100～300℃の範囲である前記製造方法。
- [2] マグネシウム含有化合物が、(1)第二リン酸カルシウム無水和物に含まれているマグネシウム含有化合物、(2)加熱処理前に第二リン酸カルシウム無水和物に添加されたマグネシウム含有化合物、または(3)第二リン酸カルシウム無水和物に含まれているマグネシウム含有化合物及び加熱処理前に第二リン酸カルシウム無水和物に添加されたマグネシウム含有化合物である請求項1に記載の製造方法。
- [3] 前記第二リン酸カルシウム無水和物が、第二リン酸カルシウム二水和物を100～200℃で脱水して得たものである請求項1に記載の製造方法。
- [4] 前記第二リン酸カルシウム無水和物が、第二リン酸カルシウム二水和物のスラリーを80～110℃で脱水して得たものである請求項1に記載の製造方法。
- [5] マグネシウム含有化合物が、水酸化マグネシウム、第一リン酸マグネシウム、第二リン酸マグネシウム、第三リン酸マグネシウム、及びピロリン酸マグネシウムからなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1～4のいずれか1項に記載の製造方法。
- [6] 縮合リン酸塩がピロリン酸塩、ポリリン酸塩、メタリン酸塩またはウルトラリン酸塩であり、縮合リン酸塩を構成するカチオン成分が、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、またはアンモニウムである請求項1～5のいずれか1項に記載の製造方法。
- [7] 縮合リン酸塩がピロリン酸塩であり、かつピロリン酸塩が、加熱処理する前に、第二リン酸カルシウムに添加されたピロリン酸塩である請求項1～5のいずれか1項に記載の製造方法。

- [8] ピロリン酸塩が、ピロリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム、ピロリン酸カルシウム、ピロリン酸マグネシウム及びピロリン酸アンモニウムから成る群から選ばれる少なくとも1種である請求項6または7に記載の製造方法。
- [9] 縮合リン酸塩がポリリン酸塩であり、かつポリリン酸塩が、加熱処理する前に、第二リン酸カルシウムに添加されたポリリン酸塩である請求項1～5のいずれか1項に記載の製造方法。
- [10] ポリリン酸塩が、ポリリン酸ナトリウム、ポリリン酸カリウム、ポリリン酸カルシウム、ポリリン酸アンモニウム及び、ポリリン酸マグネシウムから成る群から選ばれる少なくとも1種である請求項9に記載の製造方法。
- [11] 130℃付近に吸熱ピークを示さなくなるまで加熱処理した第二リン酸カルシウム無水和物にマグネシウム含有化合物及び縮合リン酸塩を混合することを含む、研磨基剤の製造方法であって、
マグネシウム含有化合物の存在量は、第二リン酸カルシウム無水和物に対してマグネシウム量として1500～5000ppmの範囲であり、
縮合リン酸塩の存在量が、マグネシウム含有化合物のマグネシウムに対する縮合リン酸塩を構成するカチオン成分のモル比が $0.4/n \sim 12/n$ の範囲(但し、 n は上記カチオン成分の価数である)である前記製造方法。
- [12] マグネシウム含有化合物が、水酸化マグネシウム、第一リン酸マグネシウム、第二リン酸マグネシウム、第三リン酸マグネシウム、及びピロリン酸マグネシウムからなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項11に記載の製造方法。
- [13] 縮合リン酸塩がピロリン酸塩、ポリリン酸塩、メタリン酸塩またはウルトラリン酸塩であり、縮合リン酸塩を構成するカチオン成分が、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、またはアンモニウムである請求項11に記載の製造方法。
- [14] 研磨基剤がフッ素化合物との反応性を抑制したものである請求項1～13のいずれか1項に記載の製造方法。
- [15] 請求項1～14のいずれか1項に記載の製造方法によって得られる、フッ素化合物との反応性を抑制した研磨基剤。
- [16] 第二リン酸カルシウム無水和物を主成分とする研磨基剤であって、マグネシウムおよび

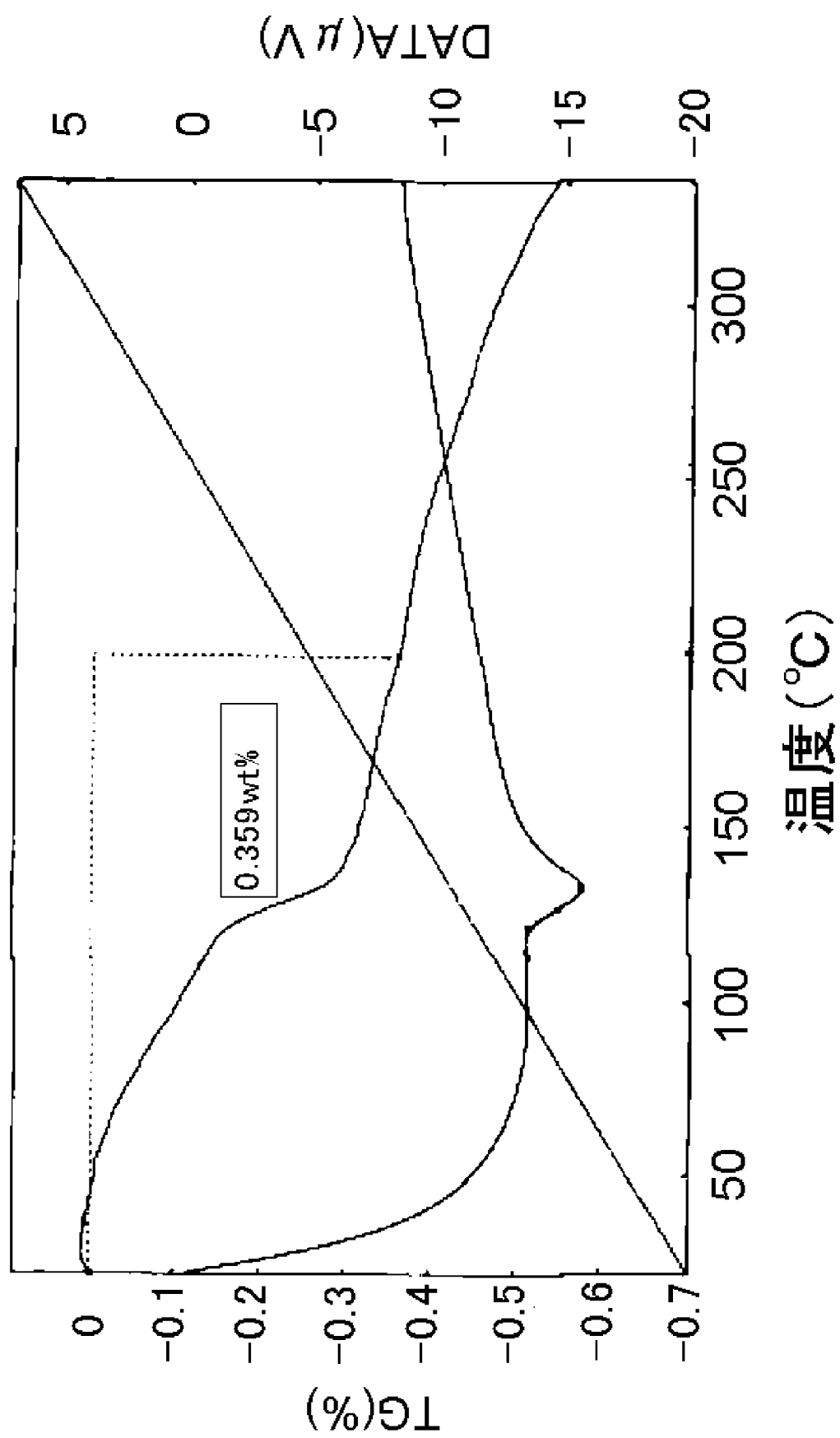
縮合リン酸塩を含有し、フッ素化合物との反応性を抑制したものである前記研磨基剤。
。

- [17] マグネシウムの含有量が1500～5000ppmの範囲であり、縮合リン酸塩の存在量が、マグネシウムに対する縮合リン酸塩を構成するカチオン成分のモル比が $0.4/n \sim 12/n$ の範囲(但し、 n は上記カチオン成分の価数である)請求項16に記載の研磨基剤。
- [18] フッ素化合物がフッ化ナトリウムである請求項15～17のいずれか1項に記載の研磨基剤。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/306900

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A61K8/24 (2006.01), **A61Q11/00** (2006.01), **C01B25/32** (2006.01), **C09K3/14** (2006.01)

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)

A61K8/00-8/99, A61Q11/00, C01B25/32, C09K3/14

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	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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 2001-278760 A (TOSOH CORP.), 10 October, 2001 (10.10.01), Full text (Family: none)	1-18
Y	JP 62-287966 A (LION CORP.), 14 December, 1987 (14.12.87), Particularly, Claims; preparation example 4 (Family: none)	1-18
Y	JP 03-005312 A (HOECHST AG), 11 January, 1991 (11.01.91), Particularly, Claims; example 1 & DE 3915746 A & EP 402596 A & US 5024825 A	1-18

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
11 July, 2006 (11.07.06)

Date of mailing of the international search report
25 July, 2006 (25.07.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/306900

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 08-165108 A (TOSO AKZO KABUSHIKI KAISHA) , 25 June, 1996 (25.06.96) , Claims (Family: none)	1-18

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. A61K8/24(2006.01), A61Q11/00(2006.01), C01B25/32(2006.01), C09K3/14(2006.01)

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 (I P C))

Int.Cl. A61K8/00-8/99, A61Q11/00, C01B25/32, C09K3/14

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	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006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 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-278760 A (TOSOH CORP) 2001.10.10, 文献全体 ファミリー無し	1-18
Y	JP 62-287966 A (LION CORP) 1987.12.14, 特に特許請求の範囲、及び製造例4参照 ファミリー無し	1-18

☒ 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

11.07.2006

国際調査報告の発送日

25.07.2006

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高岡 裕美

4C

9737

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
Y	JP 03-005312 A (HOECHST AG) 1991. 01. 11, 特許請求の範囲、及び例 1 参照 & DE 3915746 A & EP 402596 A & US 5024825 A	1-18
Y	JP 08-165108 A (TOSO AKZO KK) 1996. 06. 25, 特許請求の範囲参照 ファミリー無し	1-18