

(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
2013 年 12 月 27 日(27.12.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/191226 A1

- (51) 国際特許分類:
A61K 8/25 (2006.01) A61K 8/26 (2006.01)
A61K 8/02 (2006.01) A61Q 11/00 (2006.01)
A61K 8/19 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/066896
- (22) 国際出願日: 2013 年 6 月 19 日(19.06.2013)
- (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 2012-139221 2012 年 6 月 20 日(20.06.2012) JP
特願 2012-248343 2012 年 11 月 12 日(12.11.2012) JP
- (71) 出願人: 花王株式会社 (KAO CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1038210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目 1 4 番 1 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小野田 恵一 (ONODA, Keiichi); 〒6408580 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 松元 樹 (MATSUMOTO, Tatsuki); 〒6408580 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 吉岡 宏樹 (YOSHIOKA, Hiroki); 〒6408580 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 今泉 義信 (IMAIZUMI, Yoshinobu); 〒6408580 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 松岡 純枝 (MATSUOKA, Sumie); 〒1318501 東京都墨田区文花 2-1-3 花王株式会社研究所内 Tokyo (JP). 吉田 秀徳 (YOSHIDA, Hidenori); 〒1318501 東京都墨田区文花 2-1-3 花王株式会社研究所内 Tokyo

(JP). 野中 伸洋 (NONAKA, Nobuhiro); 〒6408580 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP).

- (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目 2 5 番 2 号 ブリヂストン虎ノ門ビル 6 階 特許業務法人大谷特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING GRANULES FOR TEETH POLISHING AGENT

(54) 発明の名称: 歯磨剤用顆粒の製造方法

(57) Abstract: [1] A method for producing granules for a tooth polishing agent, comprising mixing a water-insoluble powdery material with a silicic acid salt using a vessel-rotatable granulator to granulate the mixture, said method involving a step of carrying out the granulation while supplying droplets of an aqueous solution of the silicic acid salt to the water-insoluble powdery material using a multi-fluid nozzle, and said method enabling the production of granules for a tooth polishing agent which have proper collapse strength and excellent wet collapse strength with high yield; [2] granules for a teeth polishing agent, which can be produced by the aforementioned method; and [3] a teeth polishing agent which contains the granules for a teeth polishing agent.

(57) 要約: [1] 水不溶性粉末材料と珪酸塩とを容器回転型造粒機を用いて混合し、顆粒化する歯磨剤用顆粒の製造方法であって、多流体ノズルを用いて、該水不溶性粉末材料に該珪酸塩の水溶液を液滴として供給し、造粒する工程を含む、適度な崩壊強度と優れた湿式崩壊強度を有する歯磨剤用顆粒を収率良く得る歯磨剤用顆粒の製造方法、[2] 前記方法で得られる歯磨剤用顆粒、及び[3] 前記歯磨剤用顆粒を含む歯磨剤である。



WO 2013/191226 A1

明 細 書

発明の名称： 歯磨剤用顆粒の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、歯磨剤用顆粒の製造方法、及び歯磨剤用顆粒に関する。

背景技術

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

[0003] 例えば、特許文献1には、水不溶性粉末材料を水不溶性無機結合剤で結着させ、噴霧乾燥法により、一定の大きさと強度とした顆粒を含有する歯磨剤が開示されている。

特許文献2には、平均粒径が150～800 μ mで平均崩壊強度が15～100g／個の顆粒ゼオライトと、改質メント油等とを含有する歯磨組成物が開示されており、顆粒ゼオライトとして、無水ケイ酸、酸化チタンを含有し、焼結により顆粒状に調製されたものが開示されている。

特許文献3には、有機及び／又は無機の結合剤を実質的に含まず、互いに化学的及び／又は物理的に異なる2種類の水不溶性微粒子材料の凝集体を乾燥した顆粒からなる練歯磨等の経口組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平1－299211号公報

特許文献2：特開2008－266251号公報

特許文献3：特表平10－506885号公報

発明の概要

[0005] 本発明は、次の〔1〕～〔2〕に関する。

〔１〕水不溶性粉末材料と珪酸塩とを容器回転型造粒機を用いて混合し、顆粒化する歯磨剤用顆粒の製造方法であって、多流体ノズルを用いて、該水不溶性粉末材料に該珪酸塩の水溶液を液滴として供給し、造粒する工程を含む、歯磨剤用顆粒の製造方法。

〔２〕前記〔１〕の方法で得られる歯磨剤用顆粒。

図面の簡単な説明

[0006] [図1]本発明の歯磨剤用顆粒及び従来の歯磨剤用顆粒について、圧縮変位率 x と圧縮荷重 F との関係を示すグラフ（圧縮荷重 F －圧縮変位率 x 図）の模式図である。縦軸は圧縮荷重 F （ gf ）を示し、横軸は圧縮変位率 x （％）を示す。

[図2]実施例３１の歯磨剤用顆粒における圧縮変位率 x と圧縮荷重 F との関係を示すグラフ（圧縮荷重 F －圧縮変位率 x 図）である。縦軸は圧縮荷重 F （ gf ）を示し、横軸は圧縮変位率 x （％）を示す。

[図3]実施例３２の歯磨剤用顆粒における圧縮変位率 x と圧縮荷重 F との関係を示すグラフ（圧縮荷重 F －圧縮変位率 x 図）である。縦軸は圧縮荷重 F （ gf ）を示し、横軸は圧縮変位率 x （％）を示す。

[図4]実施例３３の歯磨剤用顆粒における圧縮変位率 x と圧縮荷重 F との関係を示すグラフ（圧縮荷重 F －圧縮変位率 x 図）である。縦軸は圧縮荷重 F （ gf ）を示し、横軸は圧縮変位率 x （％）を示す。

[図5]比較例１１の歯磨剤用顆粒における圧縮変位率 x と圧縮荷重 F との関係を示すグラフ（圧縮荷重 F －圧縮変位率 x 図）である。縦軸は圧縮荷重 F （ gf ）を示し、横軸は圧縮変位率 x （％）を示す。

[図6]比較例１２の歯磨剤用顆粒における圧縮変位率 x と圧縮荷重 F との関係を示すグラフ（圧縮荷重 F －圧縮変位率 x 図）である。縦軸は圧縮荷重 F （ gf ）を示し、横軸は圧縮変位率 x （％）を示す。

[図7]比較例１３の歯磨剤用顆粒における圧縮変位率 x と圧縮荷重 F との関係を示すグラフ（圧縮荷重 F －圧縮変位率 x 図）である。縦軸は圧縮荷重 F （ gf ）を示し、横軸は圧縮変位率 x （％）を示す。

[図8]実施例31の歯磨剤用顆粒の断面写真である。

[図9]比較例11の歯磨剤用顆粒の断面写真である。

[図10]実施例31～33で得られた顆粒及びゼオライト顆粒を用いた試験例1の結果を示すグラフである。縦軸は汚れ除去率(%)を示す。

発明を実施するための形態

[0007] 従来、顆粒の結合剤としては、各種の水溶性結合剤や水不溶性結合剤が使われてきた。しかし、水溶性結合剤を用いて調製された顆粒は、乾燥状態で使用する場合には支障がないが、水分が多量に存在する歯磨剤では強度が低下し、歯磨剤製造時の混合過程で顆粒が崩壊したり、顆粒が軟化するため、口腔内では触知しづらく、顆粒の存在感が十分ではなかった。

一方、特許文献1のように、水不溶性無機結合剤を用いて調製された顆粒は、比較的容易に粒子強度を高めることができるが、水不溶性無機結合剤は高価である。

特許文献2のように、焼結法により顆粒ゼオライトを製造する場合は、顆粒の崩壊強度の調整が困難である。

特許文献3には、結合剤を実質的に含まず、水で凝集した凝集物をオーブン又はロータリーキルンで乾燥することによる顆粒の製造例が記載されているが、顆粒の崩壊強度の調整が困難であると共に、好適な崩壊強度を発現させるための乾燥操作（処理温度及び／又は処理時間）の負荷が大きく、処方の自由度や、コスト、生産性の点で満足すべきでなかった。

本発明は、適度な崩壊強度と優れた湿式崩壊強度を有する歯磨剤用顆粒を収率良く得る歯磨剤用顆粒の製造方法、及びその方法により得られる歯磨剤用顆粒に関する。

[0008] 本発明者らは、水不溶性粉末材料と珪酸塩とを、容器回転型造粒機と多流体ノズルの組合せを用いて顆粒化することにより、適度な崩壊強度と優れた湿式崩壊強度を有する歯磨剤用顆粒を収率良く製造しうることを見出した。

すなわち、本発明は、次の〔1〕～〔5〕に関する。

〔1〕 水不溶性粉末材料と珪酸塩とを容器回転型造粒機を用いて混合し、顆

粒化する歯磨剤用顆粒の製造方法であって、多流体ノズルを用いて、該水不溶性粉末材料に該珪酸塩の水溶液を液滴として供給し、造粒する工程を含む、歯磨剤用顆粒の製造方法。

〔２〕前記〔１〕の方法で得られる歯磨剤用顆粒。

〔３〕珪酸塩と水不溶性材料とを含有する歯磨剤用顆粒であって、珪酸塩は、珪酸ナトリウム及び珪酸カリウムから選ばれる１種又は２種であり、水不溶性粉末材料の含有量が４０～９７質量％であり、珪酸塩(固形分)の含有量が２～６０質量％であり、直径０．１～１μmの細孔の容積が０．１～０．７cc/gである、歯磨剤用顆粒（態様１）。

〔４〕（Ａ）水不溶性粉末材料、及び（Ｂ）珪酸ナトリウムを含む水溶性無機結合剤を含有する歯磨剤用顆粒であって、

微小圧縮試験機を用いて圧子を一定速度で降下させることにより、圧縮荷重 F を０gfから顆粒が崩壊する崩壊荷重 $F_{\max}$ まで負荷して下記式（１）で表される圧縮変位率 x と圧縮荷重 F との関係を求めたときに、

圧縮変位率 x の変化量 Δx に対する圧縮荷重 F の変化量 ΔF の比率（ $\Delta F / \Delta x$ ）の値が連続して０以上０．３５以下である平滑変位領域 P が１個以上存在し、最初の平滑変位領域 P に到達するまでの $\Delta F / \Delta x$ の値が６．０以下であり、かつ崩壊荷重 $F_{\max}$ が３０gf以下である歯磨剤用顆粒（態様２）。

圧縮変位率（％）＝{圧縮変位 d （μm）／圧縮荷重 F を負荷する前の歯磨剤用顆粒の粒子径 r （μm）}×１００ （１）

〔５〕前記〔２〕～〔４〕いずれか記載の歯磨剤用顆粒を含有する歯磨剤。

[0009] 本発明の歯磨剤用顆粒の製造方法によれば、適度な崩壊強度と優れた湿式崩壊強度（以下、両者を合わせて「崩壊強度等」ともいう）を有し、歯磨剤用として好適な顆粒を収率良く製造することができる。

本発明の歯磨剤用顆粒を含有する歯磨剤は、優れた汚れ除去効果を有する。

[0010] 本発明の歯磨剤用顆粒の製造方法は、水不溶性粉末材料と珪酸塩とを容器

回転型造粒機を用いて混合し、顆粒化する歯磨剤用顆粒の製造方法であって、多流体ノズルを用いて、該水不溶性粉末材料に該珪酸塩の水溶液を液滴として供給し、造粒する工程を含むことを特徴とする。

[0011] 一般に、容器回転型造粒機を用いた造粒方法によれば、粉体を均一に流動せしめることが可能であり、更に、回転による粒子の持ち上げ及び自重による滑り・落下を伴う混合機構により、粉体に加えられるせん断力が抑制される。そのため、容器回転型造粒機を用いた造粒方法は非圧密な造粒方法といえることができる。

これにより、本発明で得られる歯磨剤用顆粒は、適度な崩壊強度を有するため顆粒感に優れる。

ここで、珪酸塩は水溶性無機結合剤であり、歯磨剤は通常水分を含有するため、水系の歯磨剤中に水溶性の珪酸塩を添加して顆粒化しても、通常、歯磨剤中、顆粒の安定性を保持することは困難である。

しかし、本発明で得られる歯磨剤用顆粒は、優れた湿式崩壊強度を有し、水中でも強度を保持することができる。これは本発明の歯磨剤用顆粒は、非圧密な製造方法で得られた造粒物であり、多孔質なため、顆粒内部に存在する珪酸塩の水溶液が乾燥し易く、顆粒内部で、珪酸塩の脱水物が、ネットワーク構造をとることで、顆粒が強固になったためと考えられる。

さらに、本発明方法では、歯磨剤用顆粒として好適な粒度の顆粒を、収率良く得ることができる。これは、本発明では、多流体ノズルを用いて、珪酸塩を予め微細な水溶液の液滴として噴霧して、前記容器回転型造粒機内に供給することにより、粗大粒子の形成する大きな液塊が発生しないためと考えられる。

従って、本発明の製造方法は、適度な崩壊強度を有し、湿式崩壊強度に優れるという優れた歯磨剤用顆粒を、収率よく得ることができる。

以下、本発明の製造方法、本発明の製造方法で得られる歯磨剤用顆粒、歯磨剤用顆粒（態様１、態様２）に用いられる各成分について順次説明する。

[0012] （水不溶性粉末材料）

本発明方法に用いられる水不溶性粉末材料としては、歯の研磨剤に通常用いられるものが好ましく、具体的には無機材料が好ましい。ここで、「水不溶性」とは、水100gに対する溶解量（20℃）が1g以下であることを意味する。

水不溶性粉末材料の具体例としては、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、ゼオライト、シリカ、第二リン酸カルシウム、第三リン酸カルシウム、不溶性メタリン酸ナトリウム、水酸化アルミニウム、リン酸マグネシウム、ピロリン酸カルシウム、炭酸マグネシウム、及び酸化チタン等から選ばれる1種又は2種以上が挙げられる。これらは単独で、又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

好ましくは、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、ゼオライト、シリカ、第二リン酸カルシウム、第三リン酸カルシウム、不溶性メタリン酸ナトリウム、水酸化アルミニウム、リン酸マグネシウム、ピロリン酸カルシウム、及び炭酸マグネシウム等から選ばれる1種又は2種以上が挙げられる。

これらの中でも、顆粒化した際の物性やコストの観点から、水不溶性粉末材料としては、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、ゼオライト、及びシリカから選ばれる1種又は2種以上を含むことが好ましく、軽質炭酸カルシウム及び重質炭酸カルシウムから選ばれる1種又は2種を含むことがより好ましく、重質炭酸カルシウムを含むことがより更に好ましい。

これら水不溶性粉末材料の中でも、得られる歯磨剤用顆粒の物性を向上させ、ブラッシング時ストローク数の少ない早い段階でも高い汚れ除去能を発揮でき、歯垢や着色汚れ等の汚れを十分に除去することができ、つるつる感、汚れ落ち感を向上させることが可能であり、効果的に泡立ちを高めて使用感の向上を図ることもできる観点から、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、ゼオライト、及びシリカから選ばれる1種又は2種以上が好ましく、軽質炭酸カルシウム及び重質炭酸カルシウムから選ばれる1種又は2種がより好ましく、重質炭酸カルシウムが更に好ましい。

[0013] 水不溶性粉末材料の平均粒子径は、顆粒崩壊後の歯の汚れ除去の観点から

、好ましくは $0.1\ \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.5\ \mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $0.8\ \mu\text{m}$ 以上、より更に好ましくは $1\ \mu\text{m}$ 以上である。また、異物感を減らす観点から、その上限は、好ましくは $20\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $15\ \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $10\ \mu\text{m}$ 以下、より更に好ましくは $7\ \mu\text{m}$ 以下、更により好ましくは $5\ \mu\text{m}$ 以下である。水不溶性粉末材料の平均粒子径は、好ましくは $0.1\sim 20\ \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.5\sim 15\ \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $0.5\sim 10\ \mu\text{m}$ 、より更に好ましくは $0.8\sim 7\ \mu\text{m}$ 、更により好ましくは $0.8\sim 5\ \mu\text{m}$ 、また更に好ましくは $1\sim 5\ \mu\text{m}$ である。

平均粒子径は、実施例記載の方法により測定することができる。

[0014] (珪酸塩)

本発明において、水溶性無機結合剤である珪酸塩は、顆粒に適度な崩壊強度を付与するために用いられる。この珪酸塩は、後述するように、必要に応じて顆粒を適宜乾燥することで、顆粒の湿式崩壊強度を適度に高める機能も有する。珪酸塩の種類と、その量を調整することにより、顆粒の崩壊強度を適宜調整することができる。水溶性無機結合剤である珪酸塩とは、好ましくは水 $100\ \text{g}$ に対する溶解量 (20°C) が好ましくは $30\ \text{g}$ 以上、より好ましくは $50\ \text{g}$ 以上である。

珪酸塩は、崩壊強度及び湿式崩壊強度の観点から、珪酸ナトリウム及び珪酸カリウムから選ばれる1種又は2種を含むことが好ましく、珪酸ナトリウムを含むことがより好ましい。珪酸塩中、珪酸ナトリウムと珪酸カリウムとの合計含有量又は珪酸ナトリウムの含有量は、好ましくは $95\ \text{質量}\%$ 以上、より好ましくは $99\ \text{質量}\%$ 以上、更に好ましくは $99.5\ \text{質量}\%$ 以上、より更に好ましくは実質 $100\ \%$ である。

本発明の歯磨剤用顆粒に含有される水溶性無機結合剤は、本発明の効果を良好に発揮させるため、珪酸ナトリウムを含むことが好ましい。珪酸ナトリウムを含有することにより、顆粒内に様々な大きさの空隙を散在させることができ、さらに散在している様々な大きさの空隙中の水分のpHがアルカリ性になるため、歯垢を十分に除去することができるとともに、つるつる感及び

汚れ落ち感を向上させることができる。

珪酸ナトリウムとしては、メタ珪酸ナトリウム (Na_2SiO_3)、オルト珪酸ナトリウム (Na_4SiO_4)、二珪酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$)、四珪酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$) 及びそれらの水和物が挙げられる。

[0015] 珪酸ナトリウムは、一般に $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ の分子式で表される。係数 n (Na_2O に対する SiO_2 の分子比) はモル比と呼ばれ、下記式で表すことができる。

モル比 = 質量比 (SiO_2 質量% / Na_2O 質量%) $\times$ (Na_2O の分子量 / SiO_2 の分子量)

珪酸ナトリウムとしては、通常、JIS K1408 に記載の珪酸ソーダ 1 号、2 号、3 号の他、種々のモル比の水ガラスを使用することができる。

珪酸ナトリウムの物性は前記モル比によって異なるが、医薬部外品原料規格への適合性、及び得られる顆粒の pH の観点から、前記モル比は、好ましくは 2.0 ~ 4.0、より好ましくは 2.4 ~ 3.5、更に好ましくは 2.8 ~ 3.5、より更に好ましくは 3.0 ~ 3.3 である。

[0016] 本発明の製造方法において、液滴として供給する珪酸塩水溶液中の珪酸塩 (固形分) は、水溶性無機結合剤として水不溶性粉末材料を顆粒化させる観点から、好ましくは 10 質量% 以上、より好ましくは 20 質量% 以上、更に好ましくは 30 質量% 以上、より更に好ましくは 35 質量% 以上であり、ハンドリング性及び液滴として噴霧し、粗大粒子を抑制する観点及び顆粒の湿式崩壊強度を高める観点から、好ましくは 65 質量% 以下、より好ましくは 60 質量% 以下、更に好ましくは 58 質量% 以下である。

なお、珪酸塩水溶液中の珪酸塩 (固形分) は、実施例記載の方法により求めることができる。

また、珪酸塩水溶液には、後述するフュームドシリカのような無機粒子やポリマー等を含有させてもよく、炭素数 1 ~ 3 の低級アルコール等を含有させてもよい。

[0017] 水不溶性粉末材料を顆粒化し、崩壊強度等を高める観点から、水不溶性粉

末材料に対する珪酸塩（固形分）の質量比（珪酸塩（固形分）／水不溶性粉末材料）は、好ましくは $1/99$ 以上、より好ましくは $2/98$ 以上、より好ましくは $2.5/97.5$ 以上、より好ましくは $3/97$ 以上、更に好ましくは $4/96$ 以上、より更に好ましくは $5/95$ 以上であり、粗大粒子を減少させて、歯垢除去効果を高める観点及び収率を向上させる観点から、該質量比は、好ましくは $60/40$ 以下、より好ましくは $50/50$ 以下、更に好ましくは $40/60$ 以下であり、より更に好ましくは $30/70$ 以下、更により好ましくは $20/80$ 以下、より更に好ましくは $15/85$ 以下である。該質量比は、好ましくは $2/98 \sim 60/40$ 、より好ましくは $3/97 \sim 50/50$ であり、更に好ましくは $4/96 \sim 40/60$ であり、より更に好ましくは $5/95 \sim 30/70$ 、更により好ましくは $5/95 \sim 20/80$ である。

[0018] （フュームドシリカ）

フュームドシリカは、気相法により得られる親水性シリカ微粒子であり、湿式崩壊強度を向上させる観点から、前記珪酸塩の水溶液と混合した混合液として用いることが好ましい。

その場合、水不溶性粉末材料と珪酸塩とを容器回転型造粒機を用いて混合し、顆粒化する際に、多流体ノズルを用いて、該水不溶性粉末材料に該珪酸塩の水溶液とフュームドシリカとの混合液を液滴として供給し、造粒することで、歯磨剤用顆粒を製造することができる。

珪酸塩の水溶液とフュームドシリカとを含有する混合液は、水不溶性材料の表面に付着した際には、フュームドシリカ同士又はフュームドシリカと珪酸塩の脱水物が連結してネットワーク構造を形成し、水不溶性粉末材料の結合剤として働くことで湿式崩壊強度に優れるものと考えられる。

一方、フュームドシリカ同士のネットワーク構造は、多流体ノズルでのせん断力により可逆的に分断されるため、噴霧性への影響を抑制することができる。

本発明に用いられるフュームドシリカの比表面積は、湿式崩壊強度を向上

させる観点から、 $50 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ が好ましく、 $100 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ がより好ましい。

珪酸塩に対するフュームドシリカの固形分質量比（フュームドシリカ／珪酸塩）は、湿式崩壊強度を向上させる観点から、好ましくは $0.3/100$ 以上、より好ましくは $0.5/100$ 以上、更に好ましくは $1/100$ 以上であり、液滴としての噴霧性の観点から、好ましくは $20/100$ 以下、より好ましくは $15/100$ 以下、更に好ましくは $10/100$ 以下である。

水不溶性粉末材料に対するフュームドシリカの固形分質量比（フュームドシリカ／水不溶性粉末材料）は、湿式崩壊強度を高める観点から、好ましくは $0.3/100$ 以上、より好ましくは $0.5/100$ 以上、更に好ましくは $1/100$ 以上、粗大粒子を減少させて、歯垢除去効果を高める観点から、該質量比は、好ましくは $20/100$ 以下、より好ましくは $15/100$ 以下、更に好ましくは $10/100$ 以下である。

[0019] （酸化亜鉛）

本発明では、歯垢形成抑制効果を付与する観点、及び水溶性珪酸塩のネットワーク構造を強化して湿式崩壊強度を高める観点から、酸化亜鉛を用いることが好ましい。通常、顆粒の崩壊強度、歯磨剤中での安定性を高めるためには結合剤の配合量を増加させる必要があるが、驚くべきことに酸化亜鉛を配合することにより顆粒の湿式崩壊強度を向上させることができる。酸化亜鉛は、水不溶性粉末材料と共に用いることが好ましく、酸化亜鉛を用いる場合は、水不溶性粉末材料と珪酸塩と酸化亜鉛とを容器回転型造粒機を用いて混合し、顆粒化する歯磨剤用顆粒の製造方法であって、多流体ノズルを用いて、該水不溶性粉末材料と酸化亜鉛と（好ましくは該水不溶性粉末材料と酸化亜鉛との混合物）に該珪酸塩を水溶液の液滴として供給する製造方法が好ましい。

歯磨剤用顆粒（水分を除く）中の酸化亜鉛の含有量は、歯垢形成抑制効果と湿式崩壊強度を向上させる観点から、好ましくは 0.3 質量%以上、より好ましくは 0.5 質量%以上、更に好ましくは 1 質量%以上、より更に好ま

しくは1.5質量%以上である。また、亜鉛による渋味や金属味を抑制する観点から、酸化亜鉛の含有量は、好ましくは7質量%以下、より好ましくは6質量%以下、更に好ましくは5質量%以下、より更に好ましくは3質量%以下である。

[0020] また、歯磨剤用顆粒（水分を除く）中の亜鉛の含有量は、歯垢形成抑制効果と湿式崩壊強度を向上させる観点から、好ましくは0.3質量%以上、より好ましくは0.5質量%以上、更に好ましくは1質量%以上、より更に好ましくは1.5質量%以上である。また、亜鉛による渋味や金属味を抑制する観点から、亜鉛の含有量は、好ましくは7質量%以下、より好ましくは6質量%以下、更に好ましくは5質量%以下、より更に好ましくは3質量%以下である。

歯磨剤用顆粒中の亜鉛の含有量は、 $\left[\text{酸化亜鉛の含有量} \times 65.38 \left(\text{亜鉛の原子量} \right) \right] / \left(65.38 + 16 \right)$ で求めることができる。

珪酸塩（固形分）に対する酸化亜鉛の質量比（酸化亜鉛／珪酸塩（固形分））は、湿式崩壊強度を高める観点から、好ましくは0.02以上、より好ましくは0.05以上、更に好ましくは0.1以上であり、亜鉛による渋みや金属味抑制の観点から、好ましくは2以下、より好ましくは1.5以下、更に好ましくは1以下、より更に好ましくは0.8以下、更により好ましくは0.4以下である。

また、珪酸塩（固形分）に対する亜鉛の質量比（亜鉛／珪酸塩（固形分））は、湿式崩壊強度を高める観点から、好ましくは0.02以上、より好ましくは0.05以上、更に好ましくは0.1以上であり、亜鉛による渋みや金属味抑制の観点から、好ましくは2以下、より好ましくは1.5以下、更に好ましくは1以下、より更に好ましくは0.8以下、更により好ましくは0.4以下である。

[0021] （他の配合成分）

本発明においては、本発明の目的を損なわない範囲内で、必要に応じて、本発明方法で用いられる水不溶性粉末材料（研磨剤）及び珪酸塩（結合剤）

以外に水不溶性無機結合剤、水不溶性有機結合剤、有機繊維、薬用成分、着色剤等を配合することができる。

本発明方法で用いることができる水不溶性無機結合剤としては、水酸基を有する、ケイ素系化合物、アルミニウム系化合物、カルシウム系化合物、マグネシウム系化合物等を用いることができる。具体的には、コロイダルシリカ、メタケイ酸アルミン酸マグネシウム、合成ケイ酸アルミニウム、ケイ酸カルシウム、ベントナイト、モンモリロナイト、カオリン、アルミナゾル、合成ヒドロタルサイト、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム等が挙げられる。

水不溶性有機結合剤として使用できる油脂としては、ワックス、パラフィン、ステアリン酸、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム等の高級脂肪酸、及びそれらの塩等が挙げられる。

水不溶性有機結合剤として使用できる高分子や樹脂としては、(i) キサンタンガム、デキストリン、ゼラチン等の多糖類、及びそれらの誘導体、(ii) ゴム系ラテックス等、(iii) アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、ヒドロキシメタクリル酸エステル、スチレン、酢酸ビニル、ビニルピロリドン、マレイン酸エステル、メチルビニルエーテル、 α -オレフィン等の単独重合体、及びそれらの共重合体等が挙げられる。

また、有機繊維としては、例えばセルロース、ヘミセルロース、リグニン、キチン等が挙げられ、これらの中では、顆粒の歯垢除去性の点からセルロースが特に好ましい。

[0022] 薬用成分としては、虫歯予防剤、抗微生物剤、酵素、抗炎症剤等が挙げられ、具体的には、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化錫、モノフルオロリン酸ナトリウム、ビタミンE、ビタミンC、デキストラナーゼ、ムタナーゼ、塩化ナトリウム等の抗炎症剤；乳酸アルミニウム、アズレン、グリチルレチン酸、 β -グリチルレチン酸、アラントインクロルヒドロキシアルミニウム、塩化リゾチーム、イプシロンアミノカプロン酸、銅クロロフィリ

ンナトリウム、グルコン酸銅、酢酸d l -トコフェロール、硝酸カリウム等の知覚過敏予防剤；トリポリリン酸ナトリウム、エタンヒドロキシジホスフォネート等の歯石予防剤；亜鉛化合物等の歯垢形成抑制剤、ジヒドコレステロール、クロルヘキシジン、エピジヒドコレステロール、イソプロピルメチルフェノール、トリクロロカルバニリド、ハロカルバン、ヒノキチオール、アラントイン、トラネキサム酸、プロポリス、塩化ベンゼトニウム、塩化セチルピリジニウム、トリクロサン等の殺菌剤、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン等のタバコヤニ除去剤等が挙げられる。

[0023] 着色剤としては、酸化チタン、群青等が挙げられ、これらの着色剤を添加することにより審美的効果を付加することができる。

上記の他の配合成分は、単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0024] [歯磨剤用顆粒の製造方法]

本発明の歯磨剤用顆粒の製造方法は、水不溶性粉末材料と珪酸塩の水溶液とを容器回転型造粒機を用いて混合し、顆粒化する方法であって、多流体ノズルを用いて、該水不溶性粉末材料に該珪酸塩を水溶液の液滴として供給する、歯磨剤用顆粒の製造方法である。

[0025] (容器回転型造粒機)

本発明においては、顆粒製造時に、顆粒に強い剪断を与えて圧密することのないようにするために、容器回転型造粒機を用いる。

容器回転型造粒機としては、ドラム型造粒機及びパン型造粒機が好ましい。ドラム型造粒機としては、ドラム状の円筒が回転して処理を行うものであれば特に限定されない。水平又はわずかに傾斜させたドラム型造粒機も使用可能である。これらの装置は、バッチ式、連続式いずれの方式でもよい。

なお、水不溶性粉末材料を含む粉体と容器回転型造粒機の内壁との間の壁面摩擦係数が小さく、粉体に十分な上昇運動力を加えることが困難な場合は、容器内壁に混合を補助するための複数個の邪魔板（バッフル）を設けることが好ましい。邪魔板を設けることにより、粉体に上昇運動を付与すること

が可能となり、粉末混合性及び固液混合性が向上する。

[0026] 容器回転型造粒機の運転条件としては、造粒機内の水不溶性粉末材料をできるだけ均一に流動させ、攪拌できる条件であれば特に制限されない。良好な崩壊強度等を有する顆粒を得る観点から、下記式（２）で定義されるフルード数を 0.005 以上とすることが好ましく、0.01 以上とすることがより好ましく、0.05 以上とすることが更に好ましく、非圧密の顆粒を得る観点から、その上限は、1.0 以下とすることが好ましく、0.6 以下とすることがより好ましく、0.4 以下とすることが更に好ましい。

$$\text{フルード数} : Fr = V^2 / (R \times g) \quad (2)$$

V : 周速 [m / s]

R : 回転中心から回転物の円周までの半径 [m]

g : 重力加速度 [m / s²]

なお、本体胴部の回転によって顆粒化が進行するドラム型造粒機又はパン型造粒機においては、V 及び R は本体胴部の値を用い、主翼や解砕翼を備えた横型又は縦型造粒機においては、V 及び R は主軸の値を用い、解砕翼を備えたパン型造粒機においては、V 及び R は解砕翼の値を用いることとする。

[0027] (多流体ノズル)

本発明においては、珪酸塩の水溶液を多流体ノズルを用いて供給する。多流体ノズルを用いることにより、その液滴を微細化して分散させることができる。

多流体ノズルとは、液体と微粒化用気体（エア－、窒素等）を独立の流路を通してノズル先端部近傍まで流通させて混合・微粒化するノズルであり、二流体ノズル、三流体ノズル、四流体ノズル等を挙げることができる。また、珪酸塩水溶液と微粒化用気体の混合部は、ノズル先端部内で混合する内部混合型、又はノズル先端部外で混合する外部混合型のいずれであってもよい。

このような多流体ノズルとしては、スプレーイングシステムスジャパン株式会社製、株式会社共立合金製作所製、株式会社いけうち製等の内部混合型

二流体ノズル、スプレーイングシステムスジャパン株式会社製、株式会社共立合金製作所製、株式会社アトマックス製等の外部混合型二流体ノズル、藤崎電機株式会社製の外部混合型四流体ノズル等が挙げられる。

[0028] また、珪酸塩の水溶液の液滴径は、珪酸塩の水溶液の流量と微粒化用気体の流量のバランスを調整することにより、所望の範囲に調整することができる。すなわち、液滴径を小さくする場合は、一定流量の珪酸塩水溶液に対して、微粒化用気体の流量を増加させればよく、また、一定流量の微粒化気体に対して、珪酸塩水溶液の流量を低下させればよい。

例えば、二流体ノズルを用いる場合、微粒化用気体の流量の調整は、微粒化用気体の噴霧圧の調整により行うのが容易である。微粒化用気体噴霧圧としては、液分散の観点から0.1 MPa以上が好ましく、設備負荷の観点から1.0 MPa以下が好ましい。また、珪酸ナトリウムの噴霧圧としては特に制限はないが、設備負荷の観点から、例えば1.0 MPa以下が好ましい。

[0029] 珪酸塩水溶液の液滴径の違いが、得られる顆粒の収率や粗粒率に与える影響を検討した結果、平均湿式崩壊強度を高めると共に、歯磨剤用顆粒として好適な粒度の顆粒を収率よく得る観点から、珪酸塩水溶液の液滴径の平均粒径は、好ましくは210 μm 以下、より好ましくは150 μm 以下、更に好ましくは100 μm 以下であり、生産性の観点から、その下限は、好ましくは1 μm 以上、より好ましくは5 μm 以上、更に好ましくは10 μm 以上、より更に好ましくは20 μm 以上である。

滴径を小さくするほど珪酸塩水溶液の流量が低下し生産性が低下するが、例えば多流体ノズルを複数個使用しノズル一本当たりの流量を低下させることで、液滴の微細化を維持しつつ添加速度を上げることができる。多流体ノズルは1本以上であればよいが、2～20本用いることもできる。

なお、当該珪酸塩水溶液の液滴径の平均粒径は体積基準で算出されるものであり、例えば、レーザー回折式粒度分布測定装置（マルバーン社製、スプレーテック）を用いて測定される値である。具体的には、実施例に記載の方

法で測定することができる。

[0030] 珪酸塩の水溶液を多流体ノズルを用いて供給する際の珪酸塩の水溶液の温度は、噴霧の安定性の観点から、5～50℃が好ましく、10～30℃がより好ましい。

珪酸塩の水溶液の添加速度は、粗大粒子の形成を抑制し、適度な崩壊強度、優れた湿式崩壊強度を付与する観点から、当該水不溶性粉体材料100質量部に対して好ましくは35質量部/分以下、より好ましくは20質量部/分以下、更に好ましくは10質量部/分以下であり、その下限は好ましくは0.2質量部/分以上、より好ましくは0.5質量部/分以上、より好ましくは1質量部/分以上、更に好ましくは1.5質量部/分以上、より更に好ましくは2質量部/分以上である。上記の範囲は、JIS K1408に記載の珪酸ソーダ1号、2号又は3号を用いる場合に好適である。

また、珪酸塩（固形分）の添加速度は、上記と同様の観点から、当該水不溶性粉体材料100質量部に対して好ましくは19質量部/分以下、より好ましくは11質量部/分以下、更に好ましくは5.5質量部/分以下であり、その下限は好ましくは0.1質量部/分以上、より好ましくは0.3質量部/分以上、更に好ましくは0.6質量部/分以上、より更に好ましくは0.8質量部/分以上、更に好ましくは1.1質量部/分以上である。

[0031]（乾燥）

本発明においては、湿式崩壊強度を向上させる観点から、得られた顆粒を更に乾燥することが好ましい。驚くべきことに、水溶性結合剤である珪酸塩を用いていながら、乾燥操作を行うことにより、顆粒の湿式崩壊強度の向上も確認され歯磨剤中での安定性を向上させ得ることを見出した。詳細な理由は定かではないが、乾燥に伴い珪酸塩の脱水縮合が進行し珪酸塩のネットワーク構造が発達して強度が向上したと考えられる。

[0032] 乾燥法については、棚乾燥、流動層乾燥、減圧乾燥、マイクロ波乾燥等が挙げられる。中でも、設備的な観点から、棚乾燥、流動層乾燥が好ましい。

乾燥中の顆粒の崩壊を抑制する観点から、強いせん断力をできるだけ与え

ない乾燥方式が好ましい。例えば、バッチ式では、電気式棚乾燥機や熱風乾燥機で乾燥させる方法、バッチ式流動層で乾燥させる方法等が挙げられ、連続式では、流動層やロータリー乾燥機、スチームチューブドライヤー等が挙げられる。

乾燥温度は、乾燥速度を考慮して適宜決定することができるが、好ましくは60℃以上、より好ましくは70℃以上、更に好ましくは80℃以上である。また、熱負荷の観点から、その上限は、好ましくは200℃以下、より好ましくは150℃以下、更に好ましくは110℃以下、より更に好ましくは90℃以下である。

乾燥時間は、製造に用いた珪酸塩水溶液の有効分や量により異なるが、湿式崩壊強度が本発明の好ましい範囲となるように適宜調整を行う。乾燥時間は、通常、10分～24時間程度、より好ましくは20分～20時間程度、更に好ましくは30分～2時間程度である。電気乾燥の場合は、好ましくは20分～24時間程度、より好ましくは30分～12時間程度であり、流動層乾燥の場合は、好ましくは10分～5時間程度、より好ましくは20分～2時間程度である。

得られる顆粒中の水分量は、湿式崩壊強度を高める観点から、好ましくは5質量%以下、より好ましくは3質量%以下、更に好ましくは2質量%以下であり、より更に好ましくは1質量%以下であり、生産性の観点から、好ましくは0.1質量%以上であり、好ましくは0.2質量%以上である。顆粒中の水分量は、実施例記載の方法により求めることができる。湿式崩壊強度は、水不溶性粉末材料の種類に依存するが、同じ種類では、水分量が少ない方が、湿式崩壊強度は高くなる。

[0033] [歯磨剤用顆粒]

以下、本発明の歯磨剤用顆粒、態様1、態様2について記載する。なお、前記本発明の製造方法で得られる顆粒は、態様1及び／又は2の組成や物性を有していることが好ましい。また、態様1の顆粒が態様2の顆粒の組成や物性を有していてもよく、その逆であってもよい。

<態様 1>

本発明の歯磨剤用顆粒は、珪酸塩と水不溶性材料とを含有する歯磨剤用顆粒であって、水不溶性粉末材料の含有量が40～97質量%であり、珪酸塩(固形分)の含有量が2～60質量%であり、直径0.1～1 μ mの細孔の容積が0.1～0.7cc/g、好ましくは0.2～0.6cc/gであるものが好ましい。

[0034] 本発明の歯磨剤用顆粒においては、珪酸塩水溶液の脱水物が水不溶性粉末材料の結合剤として働き、造粒された顆粒であるが、該脱水物は部分縮合していると考えられる。

本発明の歯磨剤用顆粒(水分を除く)中、水不溶性粉末材料の含有量は、崩壊強度等と研磨力を高める観点から、好ましくは40質量%以上、より好ましくは50質量%以上、更に好ましくは60質量%以上、より更に好ましくは70質量%以上、更により好ましくは80質量%以上であり、歯に対する損傷を抑制する観点から、その上限は、好ましくは97質量%以下、より好ましくは96質量%以下、更に好ましくは95質量%以下である。歯磨剤用顆粒中、水不溶性粉末材料の含有量は、好ましくは40～97質量%であり、50～96質量%が好ましく、60～95質量%がより好ましく、70～95質量%が更に好ましく、80～95質量%がより更に好ましい。

本発明において、歯磨剤用顆粒中の各成分の含有量や質量比は、顆粒製造時の配合量から求めた計算値を用いることができる。また、珪酸塩量は、実施例記載の方法により求めた固形分量である。

[0035] 本発明の歯磨剤用顆粒(水分を除く)中、珪酸塩(固形分)の含有量は、崩壊強度等を高める観点から、好ましくは2質量%以上、より好ましくは3質量%以上、更に好ましくは4質量%以上、より更に好ましくは5質量%以上であり、収率を高める観点から、その上限は、好ましくは60質量%以下、より好ましくは50質量%以下、更に好ましくは40質量%以下、より更に好ましくは30質量%以下、更により好ましくは20質量%以下である。歯磨剤用顆粒中、珪酸塩(固形分)の含有量は、2～60質量%が好ましく

、3～50質量%がより好ましく、4～40質量%が更に好ましく、5～30質量%がより更に好ましく、5～20質量%が更に好ましい。

水不溶性粉末材料に対する珪酸塩（固形分）の質量比（珪酸塩（固形分）／水不溶性粉末材料）は、崩壊強度や湿式崩壊強度を高める観点から、好ましくは1／99以上、より好ましくは2／98以上、より好ましくは2.5／97.5以上、より好ましくは3／97以上、更に好ましくは4／96以上、より更に好ましくは5／95以上であり、好ましくは60／40以下、より好ましくは50／50以下、更に好ましくは40／60以下であり、より更に好ましくは30／70以下、更に好ましくは20／80以下、より更に好ましくは15／85以下である。

[0036] 任意成分である結合剤、薬用成分、着色剤の含有量は、崩壊感触の観点から、水不溶性粉末材料及び珪酸塩の固形分の合計量100質量部に対して0～3質量部が好ましく、0～2質量部がより好ましく、0～1質量%が更に好ましく、0質量%がより更に好ましい。

態様1の歯磨剤用顆粒は、前記の製造方法で得られるものが好ましいが、他の製造方法としては、例えば、前記珪酸塩と水不溶性粉末材料と油剤とを転動造粒や噴霧乾燥で造粒させた後に、油剤を溶剤に抽出し除去する等の方法で、細孔や特定の崩壊挙動を有する顆粒が得られる。

[0037] <態様2>

本発明の歯磨剤用顆粒は、（A）水不溶性粉末材料、及び（B）珪酸ナトリウムを含む水溶性無機結合剤を含有する歯磨剤用顆粒であって、

微小圧縮試験機を用いて圧子を一定速度で降下させることにより、圧縮荷重 F を0gfから顆粒が崩壊する崩壊荷重 $F_{\max}$ まで負荷して下記式（1）で表される圧縮変位率 x と圧縮荷重 F との関係を求めたときに、

圧縮変位率 x の変化量 Δx に対する圧縮荷重 F の変化量 ΔF の比率（ $\Delta F / \Delta x$ ）の値が連続して0以上0.35以下である平滑変位領域 P が1個以上存在し、最初の平滑変位領域 P に到達するまでの $\Delta F / \Delta x$ の値が6.0以下であり、かつ崩壊荷重 $F_{\max}$ が30gf以下である歯磨剤用顆粒が好ましい

。

圧縮変位率 (%) = { 圧縮変位 d (μm) / 圧縮荷重 F を負荷する前の
歯磨剤用顆粒

の粒子径 r (μm) } $\times 100$ (1)

また、水不溶性粉末材料 (A) の含有量は、段階的な崩壊挙動を実現する観点、及び研磨力を高める観点から、本発明の歯磨剤用顆粒中に、乾燥状態で好ましくは40質量%以上、より好ましくは50質量%以上、更に好ましくは60質量%以上、より更に好ましくは85質量%以上である。また歯に対する損傷を抑制する観点から、好ましくは99質量%以下、より好ましくは98.5質量%以下、更に好ましくは98質量%以下、より更に好ましくは97.5質量%以下である。また、水不溶性粉末材料 (A) の含有量は、本発明の歯磨剤用顆粒中に、乾燥状態で好ましくは40～99質量%、より好ましくは50～98.5質量%、更に好ましくは60～98質量%、より更に好ましくは85～97.5質量%である。

本発明の歯磨剤用顆粒に含有される水溶性無機結合剤 (B) 中の珪酸ナトリウム (純分) は、水溶性無機結合剤として水不溶性粉末材料を顆粒化させる観点から、好ましくは10質量%以上、より好ましくは20質量%以上、更に好ましくは30質量%以上であり、ハンドリング性及び液滴として噴霧し、粗大粒子を抑制する観点及び顆粒の湿式崩壊強度を高める観点から、好ましくは60質量%以下、より好ましくは50質量%以下、更に好ましくは40質量%以下である。そして、前記水溶性無機結合剤 (B) 中の珪酸ナトリウム (純分) は、好ましくは10～60質量%であり、より好ましくは20～50質量%であり、更に好ましくは30～40質量%である。

なお、水溶性無機結合剤 (B) 中の珪酸ナトリウム (純分) はメーカーの規定値による。

[0038] 本発明の歯磨剤用顆粒に含有される水溶性無機結合剤 (B) 中の珪酸ナトリウム (固形分) は、水溶性無機結合剤として水不溶性粉末材料を顆粒化させる観点から、好ましくは20質量%以上、より好ましくは30質量%以上

、更に好ましくは40質量%以上であり、ハンドリング性及び液滴として噴霧し、粗大粒子を抑制する観点及び顆粒の湿式崩壊強度を高める観点から、好ましくは80質量%以下、より好ましくは70質量%以下、更に好ましくは60質量%以下である。そして、前記水溶性無機結合剤（B）中の珪酸ナトリウム（固形分）は、好ましくは20～80質量%であり、より好ましくは30～70質量%であり、更に好ましくは40～60質量%である。

なお、珪酸塩水溶液中の珪酸塩（固形分）は、実施例記載の方法により求めることができる。

[0039] 本発明の歯磨剤用顆粒中の珪酸ナトリウム（固形分）の含有量は、顆粒の乾燥状態及び水中での崩壊強度、歯磨剤中での安定性の観点や、段階的な崩壊挙動を実現する観点から、乾燥状態で好ましくは0.5質量%以上、より好ましくは1質量%以上、更に好ましくは1.5質量%以上、より更に好ましくは2質量%以上である。また収率を高める観点から、好ましくは30質量%以下、より好ましくは20質量%以下、更に好ましくは15質量%以下、より更に好ましくは10質量%以下である。また、本発明の歯磨剤用顆粒中の珪酸ナトリウムの含有量は、好ましくは0.5～30質量%、より好ましくは1～20質量%、更に好ましくは1.5～15質量%、より更に好ましくは2～10質量%である。

[0040] 本発明の歯磨剤用顆粒において、水不溶性粉末材料（A）に対する成分（B）珪酸ナトリウム（固形分）の質量比（珪酸ナトリウム（固形分）／水不溶性粉末材料（A））は、水不溶性粉末材料を顆粒化し、崩壊強度等を高める観点、及び段階的な崩壊挙動を実現する観点から、好ましくは1／99以上、より好ましくは2／98以上、更に好ましくは2.5／97.5以上、更に好ましくは3／97以上、更に好ましくは4／96以上、より更に好ましくは5／95以上である。

また粗大粒子を減少させて、歯垢除去効果を高める観点から、かかる質量比は、好ましくは60／40以下、より好ましくは50／50以下、更に好ましくは40／60以下、より更に好ましくは30／70以下、更により好ま

しくは20/80以下、また更に好ましくは15/85以下である。そして、かかる質量比は、好ましくは1/99~60/40であり、より好ましくは2/98~50/50であり、更に好ましくは2.5/97.5~40/60であり、また更に好ましくは3/97~30/70であり、また更に好ましくは3/97~15/85である。

[0041] 本発明の歯磨剤用顆粒は、本発明の効果を損なわない範囲内で、必要に応じて、上記成分以外に水不溶性無機結合剤、水不溶性有機結合剤、有機繊維、薬用成分、着色剤等を含有することができる。

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

なお、態様2については、以下の製造方法で得ることも好ましい。

即ち、本発明の態様2の歯磨剤用顆粒は、必要に応じて成分(B)の珪酸ナトリウムを含む水溶性無機結合剤を、水溶液(以下、水溶性無機結合剤水溶液という)とし、成分(A)の水不溶性粉末材料と混合し、好ましくは成分(A)に水溶性無機結合剤水溶液を添加して顆粒を形成させるとよい。なお、成分(A)と水溶性無機結合剤水溶液との量比(A/水溶性無機結合剤水溶液)が概ね10~1、好ましくは8~5の範囲で調製すると良好に顆粒化できるため、水溶性無機結合剤水溶液は、成分(B)の珪酸ナトリウムを含む水溶性無機結合剤を3倍量以下の水にて希釈して調製するとよい。また、水で希釈せず成分(A)の水不溶性粉末材料と混合し、好ましくは成分(A)に水溶性無機結合剤水溶液を添加して顆粒を形成させてもよい。水溶性無機結合剤水溶液は、空隙を効果的に形成しながら凝集して顆粒を形成させる観点から、緩和な速度で成分(A)の水不溶性粉末材料に添加するのが望ましい。

[0042] 具体的には、例えば、水溶性無機結合剤水溶液の添加速度は、当該水不溶性粉体材料(A)100質量部に対して、好ましくは35質量部/分以下、より好ましくは20質量部/分以下、更に好ましくは10質量部/分以下であり、好ましくは0.5質量部/分以上であり、より好ましくは0.8質量

部／分以上、更に好ましくは1質量部／分以上である。上記の範囲は、J I S K 1 4 0 8に記載の珪酸ソーダ1号、2号又は3号を用いる場合に好適である。そして、前記水溶性無機結合剤水溶液の添加速度は、水不溶性粉体材料(A) 100質量部に対して、好ましくは0.5～35質量部／分であり、より好ましくは0.8～20質量％であり、更に好ましくは1～10質量％である。

また、珪酸ナトリウム(固形分)の添加速度は、上記と同様の観点から、当該水不溶性粉体材料(A) 100質量部に対して、好ましくは19質量部／分以下、より好ましくは11質量部／分以下、更に好ましくは5.5質量部／分以下であり、好ましくは0.1質量部／分以上、より好ましくは0.2質量部／分以上、更に好ましくは0.3質量部／分以上である。そして、前記珪酸ナトリウム(固形分)の添加速度は、水不溶性粉体材料100質量部に対して、好ましくは0.1～19質量部／分であり、より好ましくは0.2～11質量％であり、更に好ましくは0.3～5.5質量％である。

[0043] 上記のように、成分(A)に成分(B)を添加して顆粒を形成させるには、転動造粒法によって製造することが好ましい。転動造粒法によって製造することにより、従来より汎用されている噴霧造粒法よりも顆粒内により多くの空隙を散在させることが可能となり、上述した特性を有する段階的な崩壊挙動を示す顆粒を得ることができる。

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

[0044] またさらに、上記のように、緩和な速度で水溶性無機結合剤水溶液を成分(A)の水不溶性粉末材料に添加するには、多流体ノズルを用いるのが好ま

しい。なお、多流体ノズルとは、液体と微粒化用気体（エア、窒素等）を独立の流路を通してノズル先端部近傍まで流通させて混合・微粒化するノズルであり、具体的には、二流体ノズル、三流体ノズル、四流体ノズル等を挙げることができる。

水溶性無機結合剤水溶液を多流体ノズルを用いて供給する際の水溶性無機結合剤水溶液の温度は、添加時の安定性の観点から、好ましくは 5°C 以上であり、より好ましくは 10°C 以上であり、好ましくは 50°C 以下であり、より好ましくは 30°C 以下である。そして、水溶性無機結合剤水溶液を多流体ノズルを用いて供給する際の水溶性無機結合剤水溶液の温度は、 $5\sim 50^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $10\sim 30^{\circ}\text{C}$ がより好ましい。

[0045] 得られた顆粒は、歯磨剤に配合した際における安定性を確保する観点から、さらに乾燥することが好ましい。かかる乾燥としては、具体的には、棚乾燥、流動層乾燥、減圧乾燥、マイクロ波乾燥等が挙げられる。なかでも、設備的な観点から、棚乾燥、流動層乾燥が好ましい。

乾燥温度は、熱負荷の観点から、好ましくは 60°C 以上、より好ましくは 70°C 以上、更に好ましくは 80°C 以上である。また、好ましくは 200°C 以下、より好ましくは 150°C 以下、更に好ましくは 110°C 、より更に好ましくは 90°C 以下である。そして、乾燥温度は、好ましくは $60\sim 200^{\circ}\text{C}$ であり、より好ましくは $70\sim 150^{\circ}\text{C}$ であり、更に好ましくは $80\sim 110^{\circ}\text{C}$ であり、また更に好ましくは $80\sim 90^{\circ}\text{C}$ である。

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

[0046] （歯磨剤用顆粒の特性）

前述の態様1、態様2の顆粒の特性を記載する。本発明の製造方法で得られる顆粒は、態様1及び／又は態様2の特性を有していることが好ましい。ま

た、態様１の顆粒が態様２の顆粒の特性を有していてもよく、その逆であってもよい。

[0047] ＜態様１の顆粒の特性＞

本発明の歯磨剤用顆粒の平均崩壊強度は、歯磨剤に配合して使用したとき、口の中での顆粒を触知でき、歯垢除去効果の観点から、好ましくは３ｇ重以上／個（顆粒１個あたり３ｇの荷重で崩壊）、より好ましくは４ｇ重以上／個、更に好ましくは５ｇ重以上／個であり、異物感をほとんど感ずることなく、また歯のエナメル質を傷つけることない観点から、好ましくは３０ｇ重以下／個、より好ましくは２０ｇ重以下／個、更に好ましくは１５ｇ重以下／個である。平均崩壊強度は、珪酸塩（固形分）の含有量を調整したり、水不溶性粉末材料の種類を適宜選択することにより、高めることができる。

歯磨剤用顆粒の平均湿式崩壊強度は、歯磨剤に配合して使用したとき、口の中での顆粒を触知でき、歯垢除去効果の観点から、好ましくは１０％以上、より好ましくは１５％以上、更に好ましくは２０％以上、より更に好ましくは３１％以上であり、また異物感をほとんど感じさせない観点から、好ましくは９０％以下、より好ましくは８０％以下である。歯磨剤用顆粒の平均湿式崩壊強度は、好ましくは１０～９０％、より好ましくは１５～９０％、更に好ましくは２０～８０％、より更に好ましくは３１～８０％である。平均湿式崩壊強度は、珪酸塩（固形分）の含有量を増加させたり、顆粒中の水分量を減らしたり、水不溶性粉末材料の種類を適宜選択することにより、高めることができる。

[0048] 歯磨剤用顆粒の細孔容積は、歯磨剤に配合して使用したとき、直径０．１～１μｍの細孔の容積が、平均湿式崩壊強度を高める観点から、好ましくは０．１ｃｃ／ｇ以上、より好ましくは０．２ｃｃ／ｇ以上、更に好ましくは０．３ｃｃ／ｇ以上であり、生産性の観点から、好ましくは０．７ｃｃ／ｇ以下、より好ましくは０．６ｃｃ／ｇ以下、更に好ましくは０．５ｃｃ／ｇ以下である。直径０．１～１μｍの細孔の容積は、容器回転型造粒機への液滴径を小さくしたり、容器回転型造粒機のフルード数を小さくすることによ

り高めることができる。

なお、平均崩壊強度、平均湿式崩壊強度、細孔容積は、実施例に記載の方法により測定される。

[0049] 本発明の歯磨剤用顆粒の平均粒子径は、十分な研磨力を有する観点から好ましくは $50\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $75\mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $100\mu\text{m}$ 以上であって、口腔中での異物感を抑制する観点から、好ましくは $500\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $400\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $400\mu\text{m}$ 、より好ましくは $350\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $300\mu\text{m}$ 以下である。歯磨剤用顆粒の平均粒子径は、好ましくは $50\sim 500\mu\text{m}$ 、より好ましくは $75\sim 350\mu\text{m}$ 、更に好ましくは $100\sim 300\mu\text{m}$ である。

なお、平均粒子径は、実施例に記載の方法で測定することができる。

[0050] 上記したような平均粒径、崩壊強度等を有する顆粒は、珪酸塩の種類、配合量、及び製造条件を適宜変化させることによって製造することができる。

<態様2の顆粒の特性>

本発明の歯磨剤用顆粒は、微小圧縮試験機を用いて圧子を一定速度で降下させることにより、圧縮荷重 F を 0gf から顆粒が崩壊する崩壊荷重 F_{max} まで負荷して下記式(1)で表される圧縮変位率 x と圧縮荷重 F との関係を求めたときに、圧縮変位率 x の変化量 Δx に対する圧縮荷重 F の変化量 ΔF の比率($\Delta F/\Delta x$)の値が連続して 0 以上 0.35 以下である平滑変位領域 P が 1 個以上存在し、最初の平滑変位領域 P に到達するまでの $\Delta F/\Delta x$ の値が 6.0 以下であり、かつ崩壊荷重 F_{max} が 30gf 以下であることが好ましい。

圧縮変位率(%) = {圧縮変位 d (μm) / 圧縮荷重 F を負荷する前の
歯磨剤用顆粒の粒子径 r (μm) } $\times 100$

(1)

[0051] 本発明の歯磨剤用顆粒は、上記のような特性を有することによって、微小圧縮試験機を用いた場合と同様、口腔内においても歯ブラシ等で荷重を負荷した際に段階的な崩壊挙動を示す。これは、かかる顆粒が、様々な粒径の中

間粒子が凝集して一粒の顆粒となっているため、様々な大きさの空隙が顆粒内に散在しており、荷重が負荷されるにつれて顆粒内に散在する空隙の近傍から崩れ始めていくためであると考えられる。そして、顆粒が最終的に崩壊するまでの間に、時間を追うごとに顆粒の形態が変化することとなる。したがって、本発明の歯磨剤用顆粒を用いた使用場面では、歯ブラシの負荷によって一挙に崩壊することなくブラッシング時間の間中、顆粒の形態が徐々に変化しながら細粒化されていくこととなり、これらが歯と歯の隙間のような狭小な領域に侵入しながら歯ブラシからの荷重を効果的に伝達し、ブラッシング時ストローク数の少ない早い段階でも高い汚れ除去能を発揮でき、歯垢又は汚れ除去能を十分に発揮させることができ、つるつる感、汚れ落ち感を向上させることができる。

[0052] 本発明の歯磨剤用顆粒が上記のような特性を有することを確認するにあたり、まず、微小圧縮試験機を用いて圧子を一定速度で降下させることにより、顆粒に負荷を与えはじめ、圧縮荷重 F を 0 g f から増大させながら圧縮変位 d (μm) を測定して圧縮変位率 x (%) を求め、また顆粒が最終的に崩壊し圧縮荷重 F が最大となる点、すなわち崩壊荷重 F_{max} (g f) を測定して、圧縮変位率 x と圧縮荷重 F との関係を求める。測定に用いる微小圧縮試験機としては、例えば M C T - W 5 0 0 (株式会社島津製作所製) が挙げられる。具体的には、微小圧縮試験機の試験台に顆粒 1 個を配置し、試験機に備えられた圧子を一定速度で垂直に降下させていくことにより、圧子と試験台との間に挟んだ顆粒に圧縮荷重 F を負荷して 0 g f から次第に増大させ、顆粒が崩壊して崩壊荷重 F_{max} に達するまで負荷していく。圧子は、例えば $0.1 \sim 0.2 \text{ g f}$ / 分の範囲内で速度を一定に保持しながら降下させるのがよい。圧縮変位率 x と圧縮荷重 F との関係を求める際、例えば図 1 の模式図に示すように、圧縮荷重 F を縦軸に、圧縮変位率 x を横軸にプロットしてグラフ化した、圧縮荷重 F - 圧縮変位率 x 図を用いるのが好ましい。

なお、圧縮荷重 F を負荷する前の歯磨剤用顆粒の粒子径 r (μm) は、微小圧縮機にて顆粒の粒子径を 2 辺測定し、平均値を算出したものを用いる。

[0053] 本発明の歯磨剤用顆粒は、圧縮変位率 x と圧縮荷重 F との関係を求めたときに、圧縮変位率 x の変化量 Δx に対する圧縮荷重 F の変化量 ΔF の比率 ($\Delta F / \Delta x$) の値が連続して 0 以上 0.35 以下である平滑変位領域 P が 1 個以上存在する。 $\Delta F / \Delta x$ の値が連続して 0 以上 0.35 以下である平滑変位領域 P とは、顆粒に圧縮荷重 F を負荷し続けているにもかかわらず、顆粒内に様々な大きさの空隙が顆粒内に散在することによって顆粒が崩壊するまでの間にその一部が変形したり欠けたり割れたりしながら圧縮変位 d (μm) を増大させつつ負荷を緩和又は吸収し、結果的に圧縮荷重 F の変化量 ΔF が大きくならないのに対して、圧縮変位率 x の変化量 Δx が増大し、 $\Delta F / \Delta x$ の値が 0 以上 0.35 以下の範囲内で変位し続ける領域をいう。例えば、圧縮変位率 x と圧縮荷重 F との関係を求める際に、図 1 に示す圧縮荷重 F - 圧縮変位率 x 図を用いた場合、図 1 の曲線 A における平滑変位領域 P_1 や平滑変位領域 P_2 に示されるように、平滑変位領域 P は、縦軸方向 (圧縮荷重 F) の変動幅が大きくなるのに対して、横軸方向 (圧縮変位率 x) の変動幅は大きくなるため、圧縮荷重 F - 圧縮変位率 x 図において横軸方向に平滑な領域として示される。

[0054] 上記平滑変位領域 P 内において、圧縮変位率 x における変化量 Δx^p は、好ましくは 2% 以上であり、より好ましくは 5% 以上であり、好ましくは 70% 以下であり、より好ましくは 50% 以下である。また、好ましくは 2~70% であり、より好ましくは 5~50% である。圧縮変位率 x における変化量 Δx^p とは、平滑変位領域 P 領域のなかでの開始点における圧縮変位率 x と終了点における圧縮変位率 x との差 (変化量) を意味する。例えば、図 1 において、平滑変位領域 P 内における圧縮変位率 x の変化量 Δx^p は、平滑変位領域 P の圧縮変位率 x 方向の幅として示される。平滑変位領域 P 内において、圧縮変位率 x の変化量 Δx^p がこのような値を示すことにより、顆粒に圧縮荷重 F が負荷されていくなかで、より安定的に負荷を緩和又は吸収することが可能となり、段階的な崩壊挙動をより効果的に示すことができる。

[0055] 本発明の歯磨剤用顆粒は、圧縮荷重 F を 0 g f から負荷しはじめて崩壊荷

重 $F_{\max}$ に達するまでの間に平滑変位領域 P が 1 個以上存在するのであって、好ましくは 2 個以上存在し、より好ましくは 3 個以上存在する。平滑変位領域 P が数多く存在するほど、より多様な形態を伴うこととなる。このように、本発明の歯磨剤用顆粒において、圧縮変位率 x と圧縮荷重 F との関係を求めたときに、顆粒内に空隙が散在することによって圧縮変位 d (μm) を増大させながら負荷を緩和又は吸収する平滑変位領域 P を経由し、さらなる負荷に耐えきれなくなった時点で崩壊して細粒化され、崩壊荷重 $F_{\max}$ に達するまで、すなわち崩壊点 Q に達するまでに段々と顆粒が変形又は欠けや割れを生じていくという段階的な崩壊挙動を示す。図 1 の曲線 A では、平滑変位領域 P_1 及び平滑変位領域 P_2 のように、2 個の平滑変位領域 P が存在する場合を模式化している。

[0056] さらに、本発明の歯磨剤顆粒は、圧縮変位率 x と圧縮荷重 F との関係を求めたときに、最初の平滑変位領域 P に到達するまでの $\Delta F / \Delta x$ の値が 6.0 以下である。平滑変位領域 P が 1 個のみ存在する場合であっても、2 個以上存在する場合であっても、最初の平滑変位領域 P に到達するまでの間における $\Delta F / \Delta x$ の値が 6.0 以下であることを意味する。例えば、図 1 の曲線 A において、原点 O から変位しはじめて最初に現れる平滑変位領域 P_1 の開始点に達するまでの $\Delta F / \Delta x$ の値に相当する。これは、圧縮荷重 F が 0 g f から増大しはじめてときからかかる負荷を、緩和又は吸収する特性を有することを意味しており、段階的な崩壊挙動と相まってブラッシング時ストローク数の少ない早い段階でも高い汚れ除去能を発揮でき、歯垢又は汚れ除去能を高めることができ、つるつる感、汚れ落ち感を向上させることができる。なお、圧縮変位率 x と圧縮荷重 F との関係を求めたときに、最初の平滑変位領域 P に到達するまでの $\Delta F / \Delta x$ の値は、好ましくは 6.0 以下であり、より好ましくは 5.5 以下であり、好ましくは 0.4 以上であり、より好ましくは 0.5 以上である。

[0057] 本発明の歯磨剤用顆粒において、崩壊点 Q における圧縮荷重である崩壊荷重 $F_{\max}$ は、30 g f 以下であって、好ましくは 25 g f 未満であり、より好ま

しくは20gf未満であり、更に好ましくは15gf未満であり、好ましくは0.2gf以上であり、より好ましくは0.5gf以上であり、更に好ましくは1gf以上、また更に好ましくは3gf以上である。そして、崩壊点Qにおける圧縮荷重である崩壊荷重 $F_{\max}$ は、好ましくは0.2～30gfであり、より好ましくは0.5gf～25gfであり、更に好ましくは1gf～20gfであり、また更に好ましくは3gf～15gfである。このような崩壊荷重 $F_{\max}$ を有することにより、段階的な崩壊挙動を示しつつも過大な荷重を負荷することなく崩壊させることができ、歯と歯の隙間のように荷重が伝達しにくい狭小な領域にも効果的に顆粒を侵入させて、歯ブラシによる荷重を容易に伝達することができる。

[0058] また、本発明の歯磨剤用顆粒の崩壊点Qにおける圧縮変位率 $\times$ は20%以上であることが好ましく、22%以上であることがより好ましく、25%以上であることが更に好ましく、90%以下であることが好ましく、85%以下であることがより好ましく、80%以下であることが更に好ましい。そして、本発明の歯磨剤用顆粒の崩壊点Qにおける圧縮変位率 $\times$ は、好ましくは20～90%であり、より好ましくは22～85%であり、更に好ましくは25～80%である。このような顆粒は、荷重を負荷した際に一挙に崩壊することなく長期間にわたって多様な形態を呈することができるとともに、崩壊荷重 $F_{\max}$ に達するまでの間に高い圧縮変位率を示して、高い効果を発揮することが可能となる段階的な崩壊挙動をより顕著に示すことができる。

[0059] 本発明の歯磨剤用顆粒の平均粒子径 d_{ave} (μm) は、十分な研磨力を有する観点から、好ましくは50 μm 以上であり、より好ましくは75 μm 以上であり、更に好ましくは100 μm 以上であって、口腔中での異物感を抑制する観点から、好ましくは500 μm 以下であり、より好ましくは450 μm 以下であり、更に好ましくは400 μm 以下、より好ましくは350 μm 以下、更に好ましくは300 μm 以下である。そして、歯磨剤用顆粒の平均粒子径 d_{ave} (μm) は、好ましくは50～500 μm であり、より好ましくは75～450 μm であり、更に好ましくは100～400 μm である。

なお、顆粒の平均粒子径 d_{ave} は、実施例に記載の方法で測定することができる。

[0060] なお、図1の曲線Bには、平滑変位領域Pの存在の認識が不可能であって、崩壊荷重 F_{max} が30gfを超える顆粒、すなわち一定の荷重を負荷したときに一挙に崩壊して崩壊点Qに達する従来の歯磨剤用顆粒を示している。

[0061] (歯磨剤)

以下、本発明の製造方法で得られた顆粒、態様1の歯磨剤用顆粒、態様2の歯磨剤用顆粒を含有する歯磨剤について共通に記載する。

本発明の歯磨剤は、前記歯磨剤用顆粒を含有し、更に界面活性剤を含有することが好ましい。前記歯磨剤用顆粒、好ましくは段階的な崩壊挙動を示す歯磨剤用顆粒を、界面活性剤とともに含有することにより、良好な泡立ちをもたらすとともに、歯と歯の隙間のような狭小な領域に至るまで歯垢又は汚れの除去作用を十分に及ぼすことができ、界面活性剤と相まって清掃効果を高め、本発明の歯磨剤を使用した後の口腔内において歯面につるつとした感触を付与して使用感をも高めることができる。ここで、つるつとした感触とは、歯面を舌でふれたときに、歯垢や汚れが付着しているような感触を得ることなく、歯の表面でなめらかに舌をすべらせることができる感触をいう。

[0062] 歯磨剤用顆粒の含有量は、好ましくはかかる顆粒の崩壊挙動を十分に発揮させて、歯垢又は汚れ除去効果を高めるとともに使用感を向上させる観点から、本発明の歯磨剤中に、好ましくは1質量%以上、より好ましくは3質量%以上、更に好ましくは5質量%以上である。歯磨剤用顆粒の含有量は、異物感を感じることなく、また歯のエナメル質を傷つけることなく歯垢又は汚れ除去効果を発揮させる観点から、本発明の歯磨剤中に、好ましくは50質量%以下、より好ましくは30質量%以下、更に好ましくは20質量%以下である。また、歯磨剤用顆粒の含有量は、本発明の歯磨剤中に、好ましくは1～50質量%、より好ましくは3～30質量%、更に好ましくは5～20質量%である。

[0063] 界面活性剤としては、アニオン性界面活性剤、ノニオン界面活性剤、及び両性イオン界面活性剤から選ばれる1種又は2種以上を用いることができる。かかるアニオン性界面活性剤としては、例えばラウリル硫酸ナトリウム、ミリスチル硫酸ナトリウム等のアルキル硫酸塩；N-ラウロイルザルコシン酸ナトリウム、N-ミリストイルザルコシン酸ナトリウム等のN-アシルザルコシン酸塩；N-パルミトイルグルタミン酸ナトリウム等のN-アシルグルタミン酸塩、N-メチルーN-アシルタウリンナトリウム、N-メチルーN-アシルアラニンナトリウム、-オレフィンスルホン酸ナトリウム、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム等が挙げられる。

[0064] ノニオン界面活性剤としては、ショ糖脂肪酸エステル等の糖脂肪酸エステル；マルチトール脂肪酸エステル、ラクチトール脂肪酸エステル等の糖アルコール脂肪酸エステル；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル；ラウリン酸モノ又はエタノールアミド、ミリスチン酸モノ又はジエタノールアミド等の脂肪酸ジエタノールアミド；ソルビタン脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセライド、ポリオキシエチレン高級アルコールエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン共重合体等が挙げられる。

[0065] 両性イオン界面活性剤としては、N-ラウリルジアミノエチルグリシン、N-ミリスチルジアミノエチルグリシン等のN-アルキルジアミノエチルグリシン、N-アルキルーN-カルボキシメチルアンモニウムベタイン、2-アルキルー1-ヒドロキシエチルイミダゾリンベタインナトリウム等が用いられる。

[0066] 上記界面活性剤としては、良好な発泡性や使用感をもたらす観点から、アニオン界面活性剤がより好ましく、アルキル硫酸塩が更に好ましく、ラウリル硫酸ナトリウムがより更に好ましい。

界面活性剤の含有量は、良好な泡立ちを確保して清掃効果や使用感を高めつつ、良好な香味をもたらす観点から、本発明の歯磨剤中に、好ましくは0

、2質量%以上、より好ましくは0.3質量%以上、更に好ましくは0.5質量%以上である。また、界面活性剤の含有量は、香味が損なわれるのを抑制する観点から、本発明の歯磨剤中に、好ましくは2.0質量%以下、より好ましくは1.7質量%以下、更に好ましくは1.5質量%以下である。さらに、界面活性剤の含有量は、本発明の歯磨剤中に、好ましくは0.2～2.0質量%、より好ましくは0.3～1.7質量%、更に好ましくは0.5～1.5質量%である。本発明の歯磨剤中の、歯磨剤用顆粒及び界面活性剤の含有量比率（歯磨剤用顆粒／界面活性剤含有量）は、好ましくは0.5～250、より好ましくは2～100、更に好ましくは4～40である。

[0067] 本発明の歯磨剤は更に粘結剤を含有してもよい。粘結剤としては、カルボキシメチルセルロースナトリウム、ポリアクリル酸ナトリウム、ヒドロキシエチルセルロース、増粘性シリカ、モンモリロナイト、カラギーナン、アルギン酸ナトリウム、グアガム、及びペクチンから選ばれる1種又は2種以上が用いられる。

本発明の歯磨剤における粘結剤の含有量は、上記歯磨剤用顆粒、及び界面活性剤を、口腔内で有効に拡散させ、好ましくは段階的に崩壊する顆粒による、歯垢又は汚れ除去効果を有効に発揮させ、つるつる感、汚れ落ち感を向上させることができ、良好な泡立ちをもたらす観点から、本発明の歯磨剤中に、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.5質量%以上、更に好ましくは0.7質量%以上であり、好ましくは5質量%以下、より好ましくは3質量%以下、更に好ましくは2質量%以下である。

本発明の歯磨剤における粘結剤の含有量は、本発明の歯磨剤中に、好ましくは0.1～5質量%、より好ましくは0.5～3質量%、更に好ましくは0.7～2質量%である。本発明の歯磨剤中の、歯磨剤用顆粒及び粘結剤の含有量比率（歯磨剤用顆粒／粘結剤含有量）は、歯磨剤用顆粒を口腔内で有効に拡散させ、好ましくは段階的に崩壊する顆粒による、歯垢又は汚れ除去効果を有効に発揮させ、つるつる感、汚れ落ち感を向上させることができ、良好な泡立ちをもたらす観点から、好ましくは0.2～500、より好まし

くは1～60、更に好ましくは2.5～30である。

[0068] 本発明の歯磨剤はさらに湿潤剤を含有してもよい。湿潤剤としては、ソルビット、グリセリン、プロピレングリコール、1,3ブチレングリコール、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、キシキリット、マルチット、ラクチット、エリスリトール等が挙げられる。これらは、1種単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。

本発明の歯磨剤における湿潤剤の含有量は、歯磨剤用顆粒及び界面活性剤を溶解又は分散させながら口腔内で有効に拡散させ、好ましくは段階的に崩壊する顆粒による、歯垢又は汚れ除去効果を有効に発揮させ、良好な泡立ちをもたらす観点から、本発明の歯磨剤中に、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは15質量%以上であり、好ましくは70質量%以下、より好ましくは60質量%以下、更に好ましくは50質量%以下である。また、本発明の歯磨剤における湿潤剤の含有量は、本発明の歯磨剤中に、好ましくは5～70質量%、より好ましくは10～60質量%、更に好ましくは15～50質量%である。

[0069] 本発明の歯磨剤はさらに水を含有してもよい。本発明の歯磨剤における水の含有量は、磨剤用顆粒及び界面活性剤を溶解又は分散させながら口腔内で有効に拡散させ、好ましくは段階的に崩壊する顆粒による、歯垢又は汚れ除去効果を有効に発揮させ、ブラッシング時ストローク数の少ない早い段階でも高い汚れ除去能を発揮でき、良好な泡立ちをもたらす観点から、本発明の歯磨剤中に、好ましくは3質量%以上、より好ましくは5質量%以上、更に好ましくは7質量%以上であり、好ましくは50質量%以下、より好ましくは45質量%以下、更に好ましくは40質量%以下である。また、本発明の歯磨剤における水の含有量は、良好な溶解性や分散性、及び歯垢又は汚れ除去能をもたらす観点から、本発明の歯磨剤中に、好ましくは3～50質量%、より好ましくは5～45質量%、更に好ましくは7～40質量%である。

なお、かかる水分量は、配合した水分量及び配合した成分中の水分量から

計算によって算出することもできるが、例えばカールフィッシャー水分計で測定することができる。カールフィッシャー水分計としては、例えば、微量水分測定装置（平沼産業株式会社）を用いることができる。この装置では、歯磨剤を5 gとり、無水メタノール25 gに懸濁させ、この懸濁液0.02 gを分取して水分量を測定することができる。本発明の歯磨剤中の、歯磨剤用顆粒及び水の含有量比率（歯磨剤用顆粒／水含有量）は、良好な溶解性や分散性、及び歯垢又は汚れ除去能をもたらす観点から、好ましくは0.02～15、より好ましくは0.1～6、更に好ましくは0.2～5である。

[0070] 本発明の歯磨剤は、上記以外の他の成分、例えば研磨剤、賦形剤、甘味剤、防腐剤、香料、薬用成分、着色剤、その他一般に使用されている成分を含有することができる。

上記の他の成分は、1種単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。なお、本発明の歯磨剤は、上記成分を用い、常法により製造することができる。

[0071] 上述した実施形態に関し、本発明はさらに以下の歯磨剤用顆粒の製造方法、及びその方法により得られる歯磨剤用顆粒を開示する。

<1>水不溶性粉末材料と珪酸塩とを容器回転型造粒機を用いて混合し、顆粒化する歯磨剤用顆粒の製造方法であって、多流体ノズル、好ましくは二流体ノズルを用いて、該水不溶性粉末材料に該珪酸塩の水溶液を液滴として供給し、造粒する工程を含む、歯磨剤用顆粒の製造方法。

[0072] <2>珪酸塩が好ましくは珪酸ナトリウム及び珪酸カリウムから選ばれる1種以上を含み、より好ましくは珪酸ナトリウムを含む、前記<1>に記載の歯磨剤用顆粒の製造方法。

<3>珪酸塩水溶液中の珪酸塩（固形分）が、好ましくは10質量%以上、より好ましくは20質量%以上、更に好ましくは30質量%以上、より更に好ましくは35質量%以上であり、好ましくは65質量%以下、より好ましくは60質量%以下、更に好ましくは58質量%以下である、前記<1>又は<2>に記載の歯磨剤用顆粒の製造方法。

<4>珪酸塩水溶液の液滴の平均粒径が、好ましくは $210\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $150\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $100\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $1\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $5\mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上、より更に好ましくは $20\mu\text{m}$ 以上である、前記<1>~<3>のいずれかに記載の歯磨剤用顆粒の製造方法。

<5>水不溶性粉末材料が、好ましくは軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、ゼオライト、シリカ、第二リン酸カルシウム、第三リン酸カルシウム、不溶性メタリン酸ナトリウム、水酸化アルミニウム、リン酸マグネシウム、ピロリン酸カルシウム、炭酸マグネシウム、及び酸化チタン等から選ばれる1種又は2種以上であり、より好ましくは軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、ゼオライト、シリカ、第二リン酸カルシウム、第三リン酸カルシウム、不溶性メタリン酸ナトリウム、水酸化アルミニウム、リン酸マグネシウム、ピロリン酸カルシウム、及び炭酸マグネシウムから選ばれる1種又は2種以上であり、更に好ましくは軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、ゼオライト、及びシリカから選ばれる1種又は2種以上を含み、より更に好ましくは軽質炭酸カルシウム及び重質炭酸カルシウムから選ばれる1種又は2種を含み、更により更に好ましくは重質炭酸カルシウムを含む、前記<1>~<4>のいずれかに記載の歯磨剤用顆粒の製造方法。

<6>水不溶性粉末材料の平均粒子径が、好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $0.8\mu\text{m}$ 以上であり、好ましくは $20\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $15\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下、より更に好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下である、前記<1>~<5>のいずれかに記載の歯磨剤用顆粒の製造方法。

<7>容器回転型造粒機が、パン型造粒機又はドラム型造粒機である、前記<1>~<6>のいずれかに記載の歯磨剤用顆粒の製造方法。

[0073] <8>水不溶性粉末材料に対する珪酸塩の質量比（珪酸塩（固形分）／水不溶性粉末材料）が、好ましくは $1/99$ 以上、より好ましくは $2/98$ 以上、より好ましくは $2.5/97.5$ 以上、より好ましくは $3/97$ 以上、更

に好ましくは4／96以上、より更に好ましくは5／95以上であり、好ましくは60／40以下、より好ましくは50／50以下、更に好ましくは40／60以下であり、より更に好ましくは30／70以下、更により好ましくは20／80以下、より更に好ましくは15／85以下である、前記<1>～<7>のいずれかに記載の歯磨剤用顆粒の製造方法。

<9>珪酸塩の水溶液の添加速度が、当該水不溶性粉体材料100質量部に対して好ましくは35質量部／分以下、より好ましくは20質量部／分以下、更に好ましくは10質量部／分以下であり、好ましくは0.2質量部／分以上、より好ましくは0.5質量部／分以上、より好ましくは1質量部／分以上、更に好ましくは1.5質量部／分以上、より更に好ましくは2質量部／分以上である、前記<1>～<8>のいずれかに記載の歯磨剤用顆粒の製造方法。

<10>珪酸塩（固形分）の添加速度が、水不溶性粉体材料100質量部に対して好ましくは19質量部／分以下、より好ましくは11質量部／分以下、更に好ましくは5.5質量部／分以下であり、好ましくは0.1質量部／分以上、より好ましくは0.3質量部／分以上、より好ましくは0.6質量部／分以上、更に好ましくは0.8質量部／分以上、より更に好ましくは1.1質量部／分以上である、前記<1>～<9>のいずれかに記載の歯磨剤用顆粒の製造方法。

<11>水不溶性粉末材料と珪酸塩と更に酸化亜鉛とを容器回転型造粒機を用いて混合し、顆粒化する、前記<1>～<10>のいずれかに記載の歯磨剤用顆粒の製造方法。

<12>珪酸塩（固形分）に対する酸化亜鉛の質量比（亜鉛／珪酸塩（固形分））が、好ましくは0.02以上、より好ましくは0.05以上、更に好ましくは0.1以上であり、好ましくは2以下、より好ましくは1.5以下、更に好ましくは1以下、より更に好ましくは0.8以下、更により好ましくは0.4以下である、前記<11>に記載の歯磨剤用顆粒の製造方法。

<13>容器回転型造粒機の運転条件として、下記式（2）で定義されるフ

ルード数が好ましくは0.005以上、より好ましくは0.01以上、更に好ましくは0.05以上であり、好ましくは1.0以下、より好ましくは0.6以下しく、更に好ましくは0.4以下である、前記<1>~<12>のいずれかに記載の歯磨剤用顆粒の製造方法。

$$\text{フルード数} : Fr = V^2 / (R \times g) \quad (2)$$

V : 周速 [m/s]、R : 回転中心から回転物の円周までの半径 [m]

g : 重力加速度 [m/s²]

[0074] <14>該珪酸塩の水溶液とフュームドシリカとを混合した混合液を液滴として供給する、前記<1>~<13>のいずれかに記載の歯磨剤用顆粒の製造方法。

<15>珪酸塩に対するフュームドシリカの固形分質量比（フュームドシリカ／珪酸塩）が、好ましくは0.3／100以上、より好ましくは0.5／100以上、更に好ましくは1／100以上であり、好ましくは20／100以下、より好ましくは15／100以下、更に好ましくは10／100以下である、前記<14>に記載の歯磨剤用顆粒の製造方法。

<16>水不溶性粉末材料に対するフュームドシリカの固形分質量比（フュームドシリカ／水不溶性粉末材料）が、好ましくは0.3／100以上、より好ましくは0.5／100以上、更に好ましくは1／100以上であり、好ましくは20／100以下、より好ましくは15／100以下、更に好ましくは10／100以下である、前記<14>又は<15>に記載の歯磨剤用顆粒の製造方法。

[0075] <17>得られた造粒物を更に乾燥させる、前記<1>~<16>のいずれかに記載の歯磨剤用顆粒の製造方法。

<18>乾燥温度が、好ましくは60℃以上、より好ましくは70℃以上、更に好ましくは80℃以上であり、好ましくは200℃以下、より好ましくは150℃以下、更に好ましくは110℃以下、より更に好ましくは90℃以下である、前記<17>に記載の歯磨剤用顆粒の製造方法。

<19>前記<1>～<18>のいずれかに記載の製造方法により得られる、歯磨剤用顆粒。

<20>珪酸塩と水不溶性材料とを含有する歯磨剤用顆粒であって、珪酸塩は、珪酸ナトリウム及び珪酸カリウムから選ばれる1種又は2種を含み、水不溶性粉末材料の含有量が40～97質量%であり、珪酸塩(固形分)の含有量が2～60質量%であり、直径0.1～1 μ mの細孔の容積が、好ましくは0.1～0.7cc/g、より好ましくは0.2～0.6cc/g、より更に好ましくは0.3～0.5cc/gである、歯磨剤用顆粒。

<21>歯磨剤用顆粒中、水不溶性粉末材料の含有量が、好ましくは40質量%以上、より好ましくは50質量%以上、更に好ましくは60質量%以上、より更に好ましくは70質量%以上、更により好ましくは80質量%以上であり、好ましくは97質量%以下、より好ましくは96質量%以下、更に好ましくは95質量%以下である、前記<19>又は<20>のいずれかに記載の歯磨剤用顆粒。

<22>歯磨剤用顆粒中、珪酸塩(固形分)の含有量が、好ましくは2質量%以上、より好ましくは3質量%以上、更に好ましくは4質量%以上、より更に好ましくは5質量%以上であり、好ましくは60質量%以下、より好ましくは50質量%以下、更に好ましくは40質量%以下、より更に好ましくは30質量%以下、更により好ましくは20質量%以下である、前記<19>～<21>のいずれかに記載の歯磨剤用顆粒。

[0076] <23>水不溶性粉末材料、及び珪酸ナトリウムを含む水溶性無機結合剤を含有する歯磨剤用顆粒であって、

微小圧縮試験機を用いて圧子を一定速度で降下させることにより、圧縮荷重 F を0gfから顆粒が崩壊する崩壊荷重 $F_{\max}$ まで負荷して下記式(1)で表される圧縮変位率 x と圧縮荷重 F との関係を求めたときに、圧縮変位率 x の変化量 Δx に対する圧縮荷重 F の変化量 ΔF の比率($\Delta F / \Delta x$)の値が連続して0以上0.35以下である平滑変位領域 P が1個以上存在し、最初の平滑変位領域 P に到達するまでの $\Delta F / \Delta x$ の値が6.0以下であり、かつ

崩壊荷重 $F_{\max}$ が 30 gf 以下である歯磨剤用顆粒。

圧縮変位率 (%) = { 圧縮変位 d (μm) / 圧縮荷重 F を負荷する前の
歯磨剤用顆粒の粒子径 r (μm) } $\times 100$ (1)

<24> 圧縮変位率 x の変化量 Δx に対する圧縮荷重 F の変化量 ΔF の比率
($\Delta F / \Delta x$) の値が連続して 0 以上 0.35 以下である平滑変位領域 P が
、1 個以上存在するのであって、好ましくは 2 個以上存在し、より好ましく
は 3 個以上存在する上記<23>の歯磨剤用顆粒。

<25> 最初の平滑変位領域 P に到達するまでの $\Delta F / \Delta x$ の値が、6.0
以下である前記<23>又は<24>の歯磨剤用顆粒。

<26> 圧縮変位率 x と圧縮荷重 F との関係を求めたときに、最初の平滑変
位領域 P に到達するまでの $\Delta F / \Delta x$ の値は、好ましくは 6.0 以下であり
、より好ましくは 5.0 以下であり、好ましくは 0.4 以上であり、より好
ましくは 0.5 以上である、前記<23>～<25>のいずれかに記載の歯
磨剤用顆粒。

<27> 崩壊荷重 $F_{\max}$ が 30 gf 以下であって、好ましくは 25 gf 未満、よ
り好ましくは 20 gf 未満、更に好ましくは 15 gf 未満であり、好ましく
は 0.2 gf 以上であり、より好ましくは 0.5 gf 以上、更に好ましくは
1 gf 以上、より更に好ましくは 3 gf 以上である、前記<23>～<26>
>のいずれかに記載の歯磨剤用顆粒。

<28> 崩壊点 Q における、圧縮変位率 x が 20% 以上であることが好まし
く、22% 以上であることがより好ましく、25% 以上であることが更に好
ましく、90% 以下であることが好ましく、85% 以下であることがより好
ましく、80% 以下であることが更に好ましい、前記<23>～<27>の
いずれかに記載の歯磨剤用顆粒。

<29> 圧縮変位率 x の変化量 Δx が、好ましくは 2% 以上、より好ましく
は 5% 以上であり、好ましくは 70% 以下、より好ましくは 50% 以下であ
る、前記<23>～<28>のいずれかに記載の歯磨剤用顆粒。

[0077] <30> 歯磨剤用顆粒中の珪酸ナトリウム (固形分) の含有量が、乾燥状態

で好ましくは0.5質量%以上、より好ましくは1質量%以上、更に好ましくは1.5質量%以上、より更に好ましくは2質量%以上であって、好ましくは30質量%以下、より好ましくは20質量%以下、更に好ましくは15質量%以下、また更に好ましくは10質量%以下である、前記<23>~<29>のいずれかに記載の歯磨剤用顆粒。

<31>歯磨剤用顆粒中の水不溶性粉末材料の含有量は、好ましくは40質量%以上、より好ましくは50質量%以上、更に好ましくは60質量%以上、より更に好ましくは85質量%以上であり、好ましくは99質量%以下、より好ましくは98.5質量%以下、更に好ましくは98質量%以下、また更に好ましくは97.5質量%以下である、前記<23>~<30>のいずれかに記載の歯磨剤用顆粒。

<32>水不溶性粉末材料が、好ましくは軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、ゼオライト、シリカ、第二リン酸カルシウム、第三リン酸カルシウム、不溶性メタリン酸ナトリウム、水酸化アルミニウム、リン酸マグネシウム、ピロリン酸カルシウム、炭酸マグネシウム、及び酸化チタン等から選ばれる1種又は2種以上であり、より好ましくは軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、ゼオライト、シリカ、第二リン酸カルシウム、第三リン酸カルシウム、不溶性メタリン酸ナトリウム、水酸化アルミニウム、リン酸マグネシウム、ピロリン酸カルシウム、及び炭酸マグネシウムから選ばれる1種又は2種以上であり、より更に好ましくは軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、ゼオライト、及びシリカから選ばれる1種又は2種以上を含み、更に好ましくは軽質炭酸カルシウム及び重質炭酸カルシウムから選ばれる1種又は2種を含み、より更に好ましくは重質炭酸カルシウムを含む、前記<20>~<31>のいずれかに記載の歯磨剤用顆粒。

<33>水不溶性粉末材料の平均粒子径が、好ましくは0.1 μ m以上、より好ましくは0.5 μ m以上、更に好ましくは0.8 μ m以上、より更に好ましくは1 μ m以上であり、好ましくは20 μ m以下、より好ましくは15 μ m以下、更に好ましくは10 μ m以下、より更に好ましくは5 μ m以下で

ある、前記<20>~<32>のいずれかに記載の歯磨剤用顆粒。

<34>転動造粒法により得られる、前記<20>~<33>のいずれかに記載の歯磨剤用顆粒。

[0078] <35>珪酸ナトリウムを含む水溶性無機結合剤を水溶液とし、水不溶性粉末材料に添加することにより得られる、前記<20>~<34>のいずれかに記載の歯磨剤用顆粒。

<36>水溶性無機結合剤水溶液の添加速度は、当該水不溶性粉体材料（A）100質量部に対して、好ましくは35質量部/分以下、より好ましくは20質量部/分以下、更に好ましくは10質量部/分以下であり、好ましくは0.5質量部/分以上、より好ましくは0.8質量部/分以上、更に好ましくは1.0質量部/分以上である、上記<35>記載の歯磨剤用顆粒。

<37>顆粒中の水分量が、好ましくは5質量%以下、より好ましくは3質量%以下、更に好ましくは2質量%以下であり、より更に好ましくは1質量%以下であり、好ましくは0.1質量%以上であり、好ましくは0.2質量%以上である、前記<20>~<36>に記載の歯磨剤用顆粒。

<38>顆粒の平均粒子径が、好ましくは50 μ m以上、より好ましくは75 μ m以上、更に好ましくは100 μ m以上であり、好ましくは500 μ m以下、より好ましくは400 μ m以下、更に好ましくは400 μ m以下、より好ましくは350 μ m以下、更に好ましくは300 μ m以下である、前記<20>~<37>のいずれかに記載の歯磨剤用顆粒。

[0079] <39>歯磨剤用顆粒中の酸化亜鉛の含有量が、好ましくは0.3質量%以上、より好ましくは0.5質量%以上、更に好ましくは1質量%以上、より更に好ましくは1.5質量%以上であり、好ましくは7質量%以下、より好ましくは6質量%以下、更に好ましくは5質量%以下、より更に好ましくは3質量%以下である、前記<20>~<38>のいずれかに記載の歯磨剤用顆粒。

<40>水不溶性粉末材料に対する珪酸塩（固形分）又は珪酸ナトリウム（固形分）の質量比（珪酸塩（固形分）又は珪酸ナトリウム（固形分）/水不

溶性粉末材料)が、好ましくは1/99以上、より好ましくは2/98以上、より好ましくは2.5/97.5以上、より好ましくは3/97以上、更に好ましくは4/96以上、より更に好ましくは5/95以上であり、好ましくは60/40以下、より好ましくは50/50以下、更に好ましくは40/60以下であり、より更に好ましくは30/70以下、更により好ましくは20/80以下、より更に好ましくは15/85以下である、前記<20>~<39>のいずれかに記載の歯磨剤用顆粒。

<41>歯磨剤用顆粒の平均崩壊強度が、好ましくは3g重以上/個(顆粒1個あたり3gの荷重で崩壊)、より好ましくは4g重以上/個、更に好ましくは5g重以上/個であり、好ましくは30g重以下/個、より好ましくは20g重以下/個、更に好ましくは15g重以下/個である、前記<19>~<40>のいずれかに記載の歯磨剤用顆粒。

<42>歯磨剤用顆粒の平均湿式崩壊強度が、好ましくは10%以上、より好ましくは15%以上、更に好ましくは20%以上、より更に好ましくは31%以上であり、好ましくは90%以下、より好ましくは80%以下である、前記<19>~<41>のいずれかに記載の歯磨剤用顆粒。

<43>歯磨剤用顆粒の直径0.1~1μmの細孔の容積が、好ましくは0.1cc/g以上、より好ましくは0.2cc/g以上、更に好ましくは0.3cc/g以上であり、好ましくは0.7cc/g以下、より好ましくは0.6cc/g以下、更に好ましくは0.5cc/g以下である、前記<19>~<42>に記載の歯磨剤用顆粒。

[0080] <44>前記<19>~<43>のいずれかに記載の歯磨剤用顆粒を含む、歯磨剤。

<45>前記<19>~<43>のいずれかに記載の歯磨剤用顆粒、粘結剤及び界面活性剤を含有する、歯磨剤。

<46>界面活性剤が、アニオン性界面活性剤、ノニオン界面活性剤及び両性イオン界面活性剤から選ばれる1種又は2種以上である、前記<45>に記載の歯磨剤。

＜４７＞粘結剤が、カルボキシメチルセルロースナトリウム、ポリアクリル酸ナトリウム、ヒドロキシエチルセルロース、増粘性シリカ、モンモリロナイト、カラギーナン、アルギン酸ナトリウム、グアガム、及びペクチンから選ばれる１種又は２種以上である、前記＜４５＞又は＜４６＞に記載の歯磨剤。

＜４８＞界面活性剤の含有量が、好ましくは０．２質量％以上、より好ましくは０．３質量％以上、更に好ましくは０．５質量％以上であり、好ましくは２．０質量％以下、より好ましくは１．７質量％以下、更に好ましくは１．５質量％以下である、＜４４＞～＜４７＞のいずれかに記載の歯磨剤。

＜４９＞ 歯磨剤用顆粒の含有量が、好ましくは１質量％以上、より好ましくは３質量％以上、更に好ましくは５質量％以上であり、好ましくは５０質量％以下、より好ましくは３０質量％以下、更に好ましくは２０質量％以下である、前記＜４３＞～＜４８＞のいずれかに記載の歯磨剤。

[0081] ＜５０＞更に、歯磨剤用顆粒及び粘結剤の含有量比率（歯磨剤用顆粒／粘結剤含有量）が、好ましくは０．２～５００、より好ましくは１～６０、更に好ましくは２．５～３０である、前記＜４３＞～＜４９＞のいずれかに記載の歯磨剤。

＜５１＞更に水を含有し、水の含有量は、好ましくは３質量％以上、より好ましくは５質量％以上、更に好ましくは７質量％以上であり、好ましくは５０質量％以下、より好ましくは４５質量％以下、更に好ましくは４０質量％以下である、前記＜４３＞～＜５０＞のいずれかに記載の歯磨剤。

＜５２＞前記＜１９＞～＜４３＞のいずれかに記載の歯磨剤用顆粒と界面活性剤と粘結剤とを混合する、歯磨剤の製造方法。

＜５３＞前記＜１９＞～＜４３＞のいずれかに記載の歯磨剤用顆粒の歯磨剤への使用。

実施例

[0082] 以下の実施例及び比較例において、「％」は特記しない限り「質量％」である。なお、各物性値の測定は、以下の方法により行った。

(1) 珪酸塩の固形分

試料 2.5 g をスポイトを用いてアルミ製の直径 11.5 cm の容器上に 1 滴が直径 5 ~ 10 mm 程度の液滴となるよう（液滴同士が極力重ならないよう）に滴下散布し、その後、赤外線水分計（株式会社ケット科学研究所製、FD240）を用い、湿量基準水分測定モードにて温度 105℃、Auto の条件（測定値の変化量が、30 秒間で 0.05 % 以内になったときを最終測定値とみなして測定を終了）で測定した揮発自由水分を除くことで算出した。

(2) 顆粒の水分量

試料 2 g をアルミ製の直径 11.5 cm の容器上に均一に散布し、その後、上記と同じ条件で測定した。

[0083] (3) 珪酸塩水溶液の平均液滴径

珪酸塩水溶液の平均液滴径（体積平均粒径）は、レーザー回折式粒度分布測定装置（マルバーン社製、スプレーテック）を用いて測定した。具体的には、レーザーから 30 cm 離れた場所にスプレーノズル先端を設置し、レーザーに対して垂直且つ噴霧液滴群の中心をレーザーが貫通するように珪酸塩水溶液を噴霧し 30 秒間噴霧を継続して測定を行った。

(4) 水不溶性粉末の平均粒子径の測定方法

水不溶性粉末の平均粒子径はレーザー回折／散乱式粒度分布測定装置（HORIBA 社製、LA-920）にて、溶媒：イオン交換水、屈折率：1.2、循環速度 4、循環 3 min の条件で測定した。

[0084] (5) 顆粒の平均粒子径

JIS Z 8801-1（2000 年 5 月 20 日制定、2006 年 11 月 20 日最終改正）規定の 2000、1400、1000、710、500、355、250、180、125、90、63、45 μ m の篩を用いて 5 分間振動させた後、篩分け法による篩下質量分布について 50 % 平均径を算出し、これを平均粒子径とする。具体的には、JIS Z 8801-1（2000 年 5 月 20 日制定、2006 年 11 月 20 日最終改正）規定の 2000、1

400、1000、710、500、355、250、180、125、90、63、45 μm の篩を用いて受け皿上に目開きの小さな篩から順に積み重ね、最上部の2000 μm の篩の上から100gの顆粒を添加し、蓋をしてロータップ型ふるい振とう機（HEIKO製作所製、タッピング156回／分、ローリング：290回／分）に取り付け、5分間振動させたあと、それぞれの篩及び受け皿上に残留した当該顆粒の質量を測定し、各篩上の当該顆粒の質量割合（％）を算出する。受け皿から順に目開きの小さな篩上の当該顆粒の質量割合を積算していき合計が50％となる粒子径を平均粒子径とする。

[0085] （6）顆粒の平均崩壊強度

微小圧縮試験機（株式会社島津製作所製、商品名：MCTM-500）を用いて平均粒子径付近の乾燥状態の顆粒を10個測定し、数平均値で表した。

（7）顆粒の平均湿式崩壊強度

まず、JIS Z 8801-1規定の500、355、250、180、150、125、90、63、45 μm の篩を用いて5分間振動させた後、150～180 μm 粒度の顆粒をサンプルとした。次に、スクリー管（株式会社マルエム製、No. 6）に、ステンレス球（直径4mm）を15g、顆粒サンプルを3g、イオン交換水を30mL投入し、1度逆さにした。その後、30分間静置し、錠剤摩損試験機（萱垣医理科工業株式会社製）にて、75 r/minで2分30秒間回転させた。

得られた顆粒サンプルを150 μm の篩で濾過し、105℃、30分間乾燥した後、デシケーターで常温に冷まし、150 μm の篩をマイクロ型電磁振動機（筒井理化学器械株式会社製、マイクロ型電磁振動ふるい器、M-2）にて振動強度5.5、1分間振盪させ、その後秤量した。以下の計算式にて算出した値を平均湿式崩壊強度とした。

平均湿式崩壊強度（％）＝（150 μm 篩に残留する顆粒質量÷初期サンプル質量）×100

[0086] (8) 0.1 ~ 1 μm 細孔容積の測定方法

水銀圧入式ポロシメーター (micromeritics社製、AutoPoreIV 9500)にて、サンプル重量0.16g、低圧時: Evacuation Pressure 50mmHg、Evacuation Time 1min、Mercury Filling Pressure 0.49psia、Equilibration Time 5sec、高圧時: Equilibration Time 5sec、の条件で測定を行った。

[0087] 実施例1

表1に示す配合割合で、軽質炭酸カルシウム (東洋電化工業株式会社製、商品名: トヨホワイト、平均粒子径約2 μm) を、邪魔板を有した75Lドラム型造粒機 ($\phi 40\text{cm} \times L 60\text{cm}$) に投入し、ドラム回転数30r.p.m / フルド数0.2 / ドラム角度12.6° の条件で混合しながら珪酸ナトリウム水溶液 (富士化学工業株式会社製、商品名: 3号珪酸ソーダ: $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ 水溶液、固形分: 55.1%) を外部混合型二流体ノズル1個 (株式会社アトマックス製) を用いて噴霧添加し造粒した。なお、バッチサイズは8kg (合計配合量) である。珪酸ナトリウム水溶液の噴霧液滴径のメジアン径は73 μm であった。

珪酸ナトリウム水溶液噴霧後、1分間混合を継続した後、ドラム型造粒機から排出し、電気式棚乾燥機を用いて80℃で90分間乾燥した後、顆粒の物性評価を行った。結果を表3に示す。

[0088] 実施例2 ~ 5

表1に示す配合割合で、重質炭酸カルシウム (株式会社カルファイン製、商品名: ACE-25、平均粒子径約3 μm) を、邪魔板を有した75Lドラム型造粒機 ($\phi 40\text{cm} \times L 60\text{cm}$) に投入し、実施例1と同様の操作を行った。珪酸ナトリウム水溶液の噴霧液滴径のメジアン径は39 μm であった。

珪酸ナトリウム水溶液噴霧後、実施例1と同様の乾燥操作を行った後、顆粒の物性評価を行った。結果を表3に示す。

[0089] 実施例6

表 1 に示す配合割合で、重質炭酸カルシウム（株式会社カルファイン製、商品名：ACE-25、平均粒子径約 $3\ \mu\text{m}$ ）を、邪魔板を有した 75 L ドラム型造粒機（ $\phi 40\ \text{cm} \times L 60\ \text{cm}$ ）に投入し、実施例 1 と同様の操作を行った。

珪酸ナトリウム水溶液の噴霧液滴径のメジアン径は $73\ \mu\text{m}$ であった。

珪酸ナトリウム水溶液噴霧後、1 分間混合を継続した後、ドラム型造粒機から排出し、流動層乾燥機（株式会社大河原製作所製、商品名：コンダクションフロー）を用いて 120°C で 25 分間乾燥した後、顆粒の物性評価を行った。結果を表 3 に示す。

[0090] 実施例 7

表 1 に示す配合割合で、重質炭酸カルシウム（三共精粉株式会社製、商品名：カルシー F #9860、平均粒子径約 $11\ \mu\text{m}$ ）を、邪魔板を有した 75 L ドラム型造粒機（ $\phi 40\ \text{cm} \times L 60\ \text{cm}$ ）に投入し、実施例 1 と同様の操作を行った。

珪酸ナトリウム水溶液の噴霧液滴径のメジアン径は $73\ \mu\text{m}$ であった。

珪酸ナトリウム水溶液噴霧後、1 分間混合を継続した後、ドラム型造粒機から排出し、電気乾燥機を用いて 80°C で 30 分間乾燥した後、顆粒の物性評価を行った。結果を表 3 に示す。

[0091] 実施例 8

表 1 に示す配合割合で、重質炭酸カルシウム（株式会社カルファイン製、商品名：ACE-25、平均粒子径約 $3\ \mu\text{m}$ ）を、邪魔板を有した 75 L ドラム型造粒機（ $\phi 40\ \text{cm} \times L 60\ \text{cm}$ ）に投入し、実施例 1 と同様の操作を行った。

珪酸ナトリウム水溶液の噴霧液滴径のメジアン径は $115\ \mu\text{m}$ であった。

珪酸ナトリウム水溶液噴霧後、1 分間混合を継続した後、ドラム型造粒機から排出し、電気乾燥機を用いて 80°C で 90 分間乾燥した後、顆粒の物性評価を行った。結果を表 3 に示す。

[0092] 実施例 9

表 1 に示す配合割合で、重質炭酸カルシウム（株式会社カルファイン製、商品名：ACE-25、平均粒子径約 $3\ \mu\text{m}$ ）を、邪魔板を有した 75 L ドラム型造粒機（ $\phi 40\ \text{cm} \times L 60\ \text{cm}$ ）に投入し、実施例 1 と同様の操作を行った。

珪酸ナトリウム水溶液の噴霧液滴径のメジアン径は $180\ \mu\text{m}$ であった。

珪酸ナトリウム水溶液噴霧後、1 分間混合を継続した後、ドラム型造粒機から排出し、電気乾燥機を用いて 80°C で 90 分間乾燥した後、顆粒の物性評価を行った。結果を表 3 に示す。

[0093] 実施例 10

表 1 に示す配合割合で、重質炭酸カルシウム（株式会社カルファイン製、商品名：ACE-25、平均粒子径約 $3\ \mu\text{m}$ ）を、邪魔板を有した 75 L ドラム型造粒機（ $\phi 40\ \text{cm} \times L 60\ \text{cm}$ ）に投入し、実施例 1 と同様の操作を行った。

珪酸ナトリウム水溶液の噴霧液滴径のメジアン径は $203\ \mu\text{m}$ であった。

珪酸ナトリウム水溶液噴霧後、1 分間混合を継続した後、ドラム型造粒機から排出し、電気乾燥機を用いて 80°C で 90 分間乾燥した後、顆粒の物性評価を行った。結果を表 3 に示す。

[0094] 実施例 11～13

表 1 に示す配合割合で、重質炭酸カルシウム（株式会社カルファイン製、商品名：ACE-25、平均粒子径約 $3\ \mu\text{m}$ ）と酸化亜鉛（堺化学工業株式会社製、商品名：微細酸化亜鉛、平均粒子径約 $0.3\ \mu\text{m}$ ）とを、邪魔板を有した 75 L ドラム型造粒機（ $\phi 40\ \text{cm} \times L 60\ \text{cm}$ ）に投入し、実施例 1 と同様の操作を行った。

珪酸ナトリウム水溶液の噴霧液滴径のメジアン径は $73\ \mu\text{m}$ であった。

珪酸ナトリウム水溶液噴霧後、1 分間混合を継続した後、ドラム型造粒機から排出し、電気乾燥機を用いて 80°C で 90 分間乾燥した後、顆粒の物性評価を行った。結果を表 3 に示す。

[0095] 実施例 14

表 1 に示す配合割合で、ゼオライト（ゼオビルダー社製、商品名：ゼオライト（パウダー）、平均粒子径約 $3\ \mu\text{m}$ ）を、邪魔板を有した 75 L ドラム型造粒機（ $\phi 40\ \text{cm} \times L 60\ \text{cm}$ ）に投入し、実施例 1 と同様の操作を行った。

珪酸ナトリウム水溶液の噴霧液滴径のメジアン径は $73\ \mu\text{m}$ であった。

珪酸ナトリウム水溶液噴霧後、1 分間混合を継続した後、ドラム型造粒機から排出し、電気乾燥機を用いて 80°C で 720 分間乾燥した後、顆粒の物性評価を行った。結果を表 3 に示す。

[0096] 実施例 15 ～ 16

表 1 に示す配合割合で、シリカ（Huber Engineered Material社製、商品名：ゼオデント 124、平均粒子径約 $9\ \mu\text{m}$ ）を、邪魔板を有した 75 L ドラム型造粒機（ $\phi 40\ \text{cm} \times L 60\ \text{cm}$ ）に投入し、実施例 1 と同様の操作を行った。

珪酸ナトリウム水溶液の噴霧液滴径のメジアン径は $73\ \mu\text{m}$ であった。

珪酸ナトリウム水溶液噴霧後、1 分間混合を継続した後、ドラム型造粒機から排出し、電気乾燥機を用いて 80°C で 720 分間乾燥した後、顆粒の物性評価を行った。結果を表 3 に示す。

[0097] 実施例 17 ～ 19

表 1 に示す配合割合で、重質炭酸カルシウム（株式会社カルファイン製、商品名：ACE-25、平均粒子径約 $3\ \mu\text{m}$ ）とシリカ（Huber Engineered Material社製、商品名：ゼオデント 124、平均粒子径約 $9\ \mu\text{m}$ ）とを、邪魔板を有した 75 L ドラム型造粒機（ $\phi 40\ \text{cm} \times L 60\ \text{cm}$ ）に投入し、実施例 1 と同様の操作を行った。

珪酸ナトリウム水溶液の噴霧液滴径のメジアン径は $56\ \mu\text{m}$ であった。

珪酸ナトリウム水溶液噴霧後、1 分間混合を継続した後、ドラム型造粒機から排出し、電気乾燥機を用いて 105°C で 120 分間乾燥した後、顆粒の物性評価を行った。結果を表 3 に示す。

[0098] 実施例 20

表 1 に示す配合割合で、シリカ（PQ Corporation社製、商品名：ソルボジルAC77、平均粒子径約 $9\ \mu\text{m}$ ）を、邪魔板を有した $75\ \text{L}$ ドラム型造粒機（ $\phi 40\ \text{cm} \times L 60\ \text{cm}$ ）に投入し、ドラム回転数 $30\ \text{r. p. m}$ /フルード数 0.2 /ドラム角度 12.6° の条件で混合しながら、珪酸ナトリウム水溶液（富士化学工業株式会社製、商品名：3号珪酸ソーダ： $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ 水溶液、固形分： 55.1% ）とフュームドシリカ（日本アエロジル株式会社製、商品名：アエロジル200、1次粒子の平均粒子径約 $12\ \text{nm}$ ）とを混合した混合液を、外部混合型二流体ノズル1個（株式会社アトマックス製）を用いて噴霧添加し造粒した。

該混合液の噴霧液滴径のメジアン径は $60\ \mu\text{m}$ であった。

珪酸ナトリウム水溶液噴霧後、1分間混合を継続した後、ドラム型造粒機から排出し、電気乾燥機を用いて 80°C で90分間乾燥した後、顆粒の物性評価を行った。結果を表3に示す。

[0099] 実施例 21

表 1 に示す配合割合で、重質炭酸カルシウム（株式会社カルファイン製、商品名：ACE-25、平均粒子径約 $3\ \mu\text{m}$ ）を、邪魔板を有した $75\ \text{L}$ ドラム型造粒機（ $\phi 40\ \text{cm} \times L 60\ \text{cm}$ ）に投入し、ドラム回転数 $30\ \text{r. p. m}$ /フルード数 0.2 /ドラム角度 12.6° の条件で混合しながら、珪酸カリウム水溶液（富士化学工業株式会社製、商品名：2号珪酸カリウム： $\text{K}_2\text{O} \cdot 3.55\text{SiO}_2$ 水溶液、固形分： 37.8% ）を外部混合型二流体ノズル1個（株式会社アトマックス製）を用いて噴霧添加し造粒した。

珪酸ナトリウム水溶液の噴霧液滴径のメジアン径は $73\ \mu\text{m}$ であった。

珪酸ナトリウム水溶液噴霧後、1分間混合を継続した後、ドラム型造粒機から排出し、電気乾燥機を用いて 80°C で720分間乾燥した後、顆粒の物性評価を行った。結果を表3に示す。

[0100] 比較例 1～2

重質炭酸カルシウム（三共精粉株式会社製、商品名：カルシーF #9860、平均粒子径約 $11\ \mu\text{m}$ ）と、珪酸ナトリウム水溶液（富士化学工業株式

会社製、商品名：3号珪酸ソーダ、固形分：55.1％）と、水とを、ディ
スパー翼（アシザワ・ニロアトマイザー株式会社製、形式：HS-P3）を
用いて表2に示すスラリー組成割合で混合し、水スラリーを得た。なお、水
スラリー調製は、先ず混合槽に水を投入し、次いで珪酸ナトリウム水溶液を
投入し、次いで重質炭酸カルシウムを添加し、混合することによって行っ
た。なお、バッチサイズは150kgである。

得られた水スラリーを送風温度190℃で噴霧乾燥した後、室温条件下に
置き、顆粒を得た。顆粒は物性の評価を行った。結果を表4に示す。

[0101] 比較例3～5

表2に示す配合割合で、重質炭酸カルシウム（三共精粉株式会社製、商品
名：カルシーF #9860、平均粒子径約11μm）を2L高速ミキサー（
深江パウテック株式会社製、商品名：ハイスピードミキサー）に投入し、ア
ジテーター回転数850r.p.m／チョッパー回転数1350r.p.m
の条件で混合しながら珪酸ナトリウム水溶液（富士化学工業株式会社製、商
品名：3号珪酸ソーダ、固形分：55.1％）を配管を用いて滴下添加し転
動造粒した。なお、バッチサイズは0.4kgである。

珪酸ナトリウム水溶液の滴下液滴径のメジアン径はおよそ500μmであ
った。

珪酸ナトリウム水溶液滴下後、1分間混合を継続した後、2L高速ミキサ
ーから排出し、電気式棚乾燥機を用いて80℃で30分間乾燥した後、顆粒
の物性評価を行った。結果を表4に示す。

[0102] 比較例6

表2に示す配合割合で、重質炭酸カルシウム（三共精粉株式会社製、商品
名：カルシーF #9860、平均粒子径約11μm）を、邪魔板を有した7
5Lドラム型造粒機（φ40cm×L60cm）に投入し、ドラム回転数3
0r.p.m／フルード数0.2／ドラム角度12.6°の条件で混合しな
がら珪酸ナトリウム水溶液（富士化学工業株式会社製、商品名：3号珪酸ソ
ーダ： $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ 水溶液、固形分：55.1％）を1流体ノズル（ス

プレーイングシステムスジャパン株式会社製）を用いて噴霧添加しようとしたが、噴霧することができなかった。結果を表 4 に示す。

[0103]

[表1]

表 1

		単位	実施例																				
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
配合組成	粉	軽質炭酸カルシウム	80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	末	重質炭酸カルシウム	—	92.3	86.8	82	40	86.8	74.4	86.8	86.8	85.8	84.8	81.8	—	—	—	—	85.8	83.8	81.8	—	86.8
	材料	ゼオライト	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	75	—	—	—	—	—	—	—	
	*1	シリカ	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	62.5	50	1	3	5	55	
	酸化亜鉛	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.0	2.0	5.0	—	—	—	—	—	—	—	—	
	珪酸ソーダ [*] 3号 (結合剤)	20	7.7	13.2	18	60	13.2	25.6	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	25	37.5	50	13.2	13.2	13.2	43.7	—	
	珪酸塩	珪酸カルシウム 2号 (結合剤)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	13.2	
	フェュームドシリカ	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.3	
	水	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	バッチサイズ	kg	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
造粒機の種類		—	ドラム型	ドラム型	ドラム型	ドラム型	ドラム型	ドラム型	ドラム型	ドラム型	ドラム型	ドラム型	ドラム型	ドラム型	ドラム型	ドラム型	ドラム型	ドラム型	ドラム型	ドラム型	ドラム型	ドラム型	
結合剤	結合利用 噴霧ノズル	2流体ノズル	2流体ノズル	2流体ノズル	2流体ノズル	2流体ノズル	2流体ノズル	2流体ノズル	2流体ノズル	2流体ノズル	2流体ノズル	2流体ノズル	2流体ノズル	2流体ノズル	2流体ノズル	2流体ノズル	2流体ノズル	2流体ノズル	2流体ノズル	2流体ノズル	2流体ノズル	2流体ノズル	
	噴霧液滴径 (ジャン径)	73	39	39	39	39	73	73	115	180	203	73	73	73	73	73	73	73	56	56	56	60	73
	添加速度 *2	200	200	200	200	200	200	200	200	300	300	200	200	200	200	200	200	200	66	66	66	110	200
	添加速度 *3	質量部/分	3.1	2.7	2.9	3.0	6.3	2.9	3.4	2.9	4.3	4.3	2.9	2.9	3.1	3.3	4.0	5.0	1.0	1.0	1.0	2.5	2.9
乾燥条件		—	電気式棚式乾燥	電気式棚式乾燥	電気式棚式乾燥	電気式棚式乾燥	流動層乾燥	電気式棚式乾燥	電気式棚式乾燥	電気式棚式乾燥	電気式棚式乾燥	電気式棚式乾燥	電気式棚式乾燥	電気式棚式乾燥	電気式棚式乾燥	電気式棚式乾燥	電気式棚式乾燥	電気式棚式乾燥	電気式棚式乾燥	電気式棚式乾燥	電気式棚式乾燥	電気式棚式乾燥	
温度	℃	80	80	80	80	80	120	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	105	105	105	80	80
時間	min	90	90	90	90	90	25	30	90	90	90	90	90	90	90	720	720	720	120	120	120	90	720

*1: 水不溶性粉末材料

*2: 珪酸ソーダ3号又は珪酸カルシウム2号(珪酸塩水溶液)の添加速度

*3: 水不溶性粉末材料100質量部に対する珪酸ソーダ3号又は珪酸カルシウム2号(珪酸塩水溶液)の添加速度

[0104] [表2]

表 2

			単位	比 較 例					
				1	2	3	4	5	6
配合組成	粉末材料 *1	軽質炭酸カルシウム	%	—	—	—	—	—	—
		重質炭酸カルシウム	%	51.5	50.8	80	83	85.6	86.8
		ゼオライト	%	—	—	—	—	—	—
		シリカ	%	—	—	—	—	—	—
	酸化亜鉛		%	—	—	—	—	—	—
	珪酸塩	珪酸ソーダ [*] 3号 (結合剤)	%	2.7	5.6	20	17	14.4	13.2
		珪酸カルウム 2号 (結合剤)	%	—	—	—	—	—	—
	フュームドシリカ		%	—	—	—	—	—	—
	水		%	45.8	43.6	—	—	—	—
バッチサイズ			kg	150	150	0.4	0.4	0.4	8
造粒機の種類			—	噴霧乾燥	噴霧乾燥	高速ミキサー	高速ミキサー	高速ミキサー	ドラム型
結合剤	結合剤用噴霧ノズル		—	1流体ノズル	1流体ノズル	配管	配管	配管	1流体ノズル
	噴霧液滴径 (メジアン径)		μm	250	250	500	500	500	結合剤噴霧できず
	添加速度 *2		g/min	—	—	8	8	8	
乾燥条件	形式		—	噴霧乾燥	噴霧乾燥	電気式棚乾燥	電気式棚乾燥	電気式棚乾燥	結合剤噴霧できず
	温度		℃	190	190	80	80	80	
	時間		min	1	1	30	30	30	

*1 : 水不溶性粉末材料

*2 : 珪酸ソーダ3号(珪酸塩水溶液)の添加速度

[0105]

[表3]

表 3

		単位	実 施 例																					
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	
乾燥後組成	(A) 水不溶性粉末材料	軽質炭酸カルシウム	%	87.9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
		重質炭酸カルシウム	%	—	95.6	92.3	89.2	54.7	92.3	84.1	92.3	92.3	92.3	91.2	90.1	87.0	—	—	—	90.5	87.3	84.8	—	94.6
		ゼオライト	%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	84.5	—	—	—	—	—	—	—
		シリカ	%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	75.2	64.5	1.9	5.1	7.7	69.7	—
	酸化亜鉛	%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.1	2.1	5.3	—	—	—	—	—	—	—	—	
	(B) 珪酸ソーダ(固形分)	%	12.1	4.4	7.7	10.8	45.3	7.7	15.9	7.7	7.7	7.7	7.7	7.7	7.7	15.5	24.8	35.5	7.7	7.6	7.5	28.7	—	
	(B) 珪酸カルシウム(固形分)	%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5.4	
	フェュームドシリカ	%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.6	—	
	質量比 (B)/(A)	—	12.1/87.9	4.4/95.6	7.7/92.3	10.8/89.2	45.3/54.7	7.7/92.3	15.9/84.1	7.7/92.3	7.7/92.3	7.7/92.3	7.7/91.2	7.7/90.1	7.7/87.0	15.5/84.5	24.8/75.2	35.5/64.5	7.7/92.3	7.6/92.4	7.5/92.5	28.7/71.3	5.4/94.6	
	歯磨剤用顆粒の物性	平均粒子径	μm	283	155	165	206	850	318	452	449	700	834	313	279	276	470	91	193	149	177	182	162	177
45 μm 以下の顆粒割合		%	2	7	6	4	0	0	1	1	0	0	3	3	1	4	33	14	10	5	3	25	10	
500 μm 以上の顆粒割合		%	19	4	7	14	55	26	45	45	52	68	27	21	24	49	1	17	13	12	12	15	28	
2000 μm 以上の顆粒割合		%	0	0	1	6	16	0	3	1	3	11	0	0	0	29	0	3	2	1	2	0	8	
収率(45~500 μm)		%	79	89	87	82	45	74	54	55	48	31	70	76	75	47	67	68	77	83	85	60	62	
平均崩壊強度		g	12	6	11	11	25	10	14	12	12	12	11	12	14	12	4	4	10	9	8	7	8	
平均湿式崩壊強度		%	74	18	40	65	12	30	51	47	26	24	59	72	54	70	62	71	78	53	49	95	31	
0.1~1 μm 細孔容積		cc/g	0.22	0.33	0.33	0.33	0.23	0.42	0.41	0.43	0.32	0.23	0.41	0.42	0.41	0.25	0.28	0.30	0.34	0.36	0.37	0.31	0.40	
顆粒水分		%	0.8	0.3	0.5	0.3	4.2	0.6	0.8	0.3	0.4	0.4	0.7	0.5	0.8	2.5	3.3	1.8	0.8	1.9	2.4	4.1	0.2	

[0106] [表4]

表 4

			単位	比 較 例					
				1	2	3	4	5	6
乾燥後組成	(A) 水不溶性粉末材料	軽質炭酸カルシウム	%	—	—	—	—	—	顆粒化不能
		重質炭酸カルシウム	%	97.2	94.2	87.9	89.9	91.5	
		ゼオライト	%	—	—	—	—	—	
		シリカ	%	—	—	—	—	—	
	酸化亜鉛		%	—	—	—	—	—	
	(B) 珪酸ソーダ*(固形分)		%	2.8	5.8	12.1	10.1	8.5	
	(B) 珪酸カウム(固形分)		%	—	—	—	—	—	
	フュームドシリカ		%	—	—	—	—	—	
質量比 (B)/(A)		—	2.8/97.2	5.8/94.2	12.1/87.9	10.1/89.9	8.5/91.5		
歯磨剤用顆粒の物性	平均粒子径		μ m	201	179	2000<	2000<	2000<	顆粒化不能
	45 μ m以下の顆粒割合		%	1	3	0	0	0	
	500 μ m以上の顆粒割合		%	0	0	100	95	92	
	2000 μ m以上の顆粒割合		%	0	0	61	58	57	
	収率(45~500 μ m)		%	99	97	0	5	8	
	平均崩壊強度		g	2	6	45	43	42	
	平均湿式崩壊強度		%	4	2	2	2	6	
	0.1~1 μ m細孔容積		cc/g	0.06	0.05	0.05	0.06	0.06	
	顆粒水分		%	0.5	0.6	2.3	2.0	2.0	

[0107] 表3及び4の結果より、本発明方法により得られた顆粒は、多量の水の存在下における湿式崩壊強度においても良好な崩壊強度を有しており、歯磨剤製造時に崩壊することがなく、また歯磨剤中においても良好な崩壊強度を維持することがわかる。更に、収率が高く、噴霧乾燥法を用いないため、コストの観点からも優れている。また、酸化亜鉛を加えることで更に湿式崩壊強度を高めることができる。

実施例2~4の結果から、顆粒中の珪酸ナトリウムの含有量を増加させることで平均湿式崩壊強度が向上する。

実施例2、6~10の結果から、噴霧液滴径が大きくなると、収率が低下すると共に、0.1~1 μm の細孔容積が低下し、平均湿式崩壊強度も低下する。

実施例7と実施例11~13との比較から、顆粒に酸化亜鉛を含有させることにより、平均湿式崩壊強度を高めることができることがわかる。

実施例 17～19の結果から、水不溶性粉末材料を2種以上併用しても高い収率で顆粒を得ることができることがわかる。

比較例 1 及び 2 の噴霧乾燥法により得られた顆粒は、収率は高いが湿式崩壊強度が低く、歯磨剤製造時に崩壊してしまい、また残存した顆粒も歯磨剤中においても崩壊強度を維持できない。

比較例 3～5 の転動造粒法により得られた顆粒は、崩壊強度が高すぎて使用時に異物感があり好ましくなく、また湿式崩壊強度が低い。

比較例 6 の 1 流体ノズルでは珪酸ナトリウム水溶液を噴霧することができず、多流体ノズルによって珪酸ナトリウム水溶液を噴霧することができる。

[0108] 実施例 31～33

表 5 に示す含有量の顆粒となるよう、重質炭酸カルシウム（株式会社カルファイン製、商品名：ACE-25、平均粒子径約 $3\mu\text{m}$ ）を、邪魔板を有する 75 L ドラム型造粒機（ $\phi 40\text{cm} \times L 60\text{cm}$ ）に投入し、ドラム回転数 30 r. p. m / フルード数 0.2 / ドラム角度 12.6° の条件で混合しながら珪酸ナトリウム（富士化学工業株式会社製、商品名：3号珪酸ソーダ： $\text{Na}_2 \cdot 3\text{SiO}_2$ 溶液、固形分 38.5%、3倍量以下の水にて希釈、 25°C ）を外部混合型二流体ノズル 1 個（株式会社アトマックス製、液滴径： $73\mu\text{m}$ ）を用いて噴霧添加し造粒した。なお、バッチサイズは 8 kg であり、珪酸ナトリウム水溶液の添加速度は、 $3.3\text{ml} / \text{分}$ であった。

珪酸ナトリウム水溶液噴霧後、1分間混合を継続した後、ドラム型造粒機から排出し、電気式棚乾燥機を用いて 80°C で 90分間乾燥した後、顆粒（平均粒子径： $327.9\mu\text{m}$ ）を得た。

得られた顆粒をランダムに 5 個抽出し、微小圧縮試験機（株式会社島津製作所製、商品名：MCT-W500、平面圧子 $\phi 500\mu\text{m}$ 、圧縮試験モード、圧子の降下速度 $0.10 \sim 0.20\text{gf} / \text{分}$ で一定に保持）を用いて、まず顆粒の粒子径 $r\ (\mu\text{m})$ を測定した後、圧縮変位 $d\ (\mu\text{m})$ を測定することによって、圧縮変位率 $x\ (\%)$ と圧縮荷重 $F\ (\text{gf})$ との関係を求め、圧縮荷重 F - 圧縮変位率 x 図を作製することにより各々の顆粒の崩壊挙動を

観察した。結果を表6及び図2～4に示す。

[0109] 比較例11

表5に示す含有量の顆粒となるよう、軽質炭酸カルシウム（東洋電化工業株式会社製、商品名：トヨホホワイト、平均粒子径 $2\sim5\mu\text{m}$ ）、コロイダルシリカ（日産化学株式会社製、商品名：スノーテックスSK）、粉末セルローズ（日本製紙ケミカル株式会社、商品名：KCフロックW-400G）及び水を混合して水スラリーとし、噴霧造粒機により送風温度約 200°C 、排風温度 $80\sim90^{\circ}\text{C}$ で噴霧造粒した。得られた顆粒を $90\mu\text{m}/500\mu\text{m}$ （粒子径 $90\sim500\mu\text{m}$ ）のふるいで分級し、顆粒（平均粒子径： $257.2\mu\text{m}$ ）を得た。得られた顆粒をランダムに5個抽出し、実施例1と同様にし、圧縮荷重F－圧縮変位率×図を作製することにより各々の顆粒の崩壊挙動を観察した。結果を図5に示す。

[0110] 比較例12

表5に示す含有量の顆粒となるよう、軽質炭酸カルシウム（平均粒子径 $2\sim10\mu\text{m}$ 、株式会社ニューライム）と酸化亜鉛（堺化学工業株式会社製、商品名：微細酸化亜鉛、平均粒子径 $0.3\mu\text{m}$ ）を、攪拌転動造粒機（株式会社セイシン企業製、商品名：ニューグラマシン、SEG850型）内で回転数 175rpm 、造粒時間8分の条件で混合し、造粒した。造粒時には適量の精製水を加え、造粒工程終了後、乾燥機（ロータリーキルン）内で $20\sim30$ 分乾燥させ、顆粒（平均粒子径： $200\mu\text{m}$ ）を得た。得られた顆粒をランダムに5個抽出し、実施例1と同様にし、圧縮荷重F－圧縮変位率×図を作製することにより各々の顆粒の崩壊挙動を観察した。結果を図6に示す。

[0111] 比較例13

市販されているゼオライト顆粒（製品名：COLITE 製造元：COSMO、平均粒子径： $263.7\mu\text{m}$ ）をランダムに5個抽出し、実施例1と同様にし、圧縮荷重F－圧縮変位率×図を作製することにより各々の顆粒の崩壊挙動を観察した。結果を図7に示す。

また、実施例 3 1 の歯磨剤用顆粒の断面写真を図 8 に、比較例 1 1 の歯磨剤用顆粒の断面写真を図 9 に示す。

[0112] [表5]

表 5

		実 施 例			比 較 例	
		31	32	33	11	12
(A) 水不溶性粉末材料	重質炭酸カルシウム	92.0	95.0	97.0	—	—
	軽質炭酸カルシウム	—	—	—	75.0	95.0
	ゼオライト	—	—	—	—	—
(B)珪酸塩	珪酸ナトリウム(固形分)	8.0	5.0	3.0	—	—
	コロイダルシリカ	—	—	—	20.0	—
	無水ケイ酸	—	—	—	—	—
	粉末セルロース	—	—	—	5.0	—
	酸化亜鉛 *1	—	—	—	—	5.0
合計		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
質量比 (B)/(A)		8/92	5/95	3/97	—	—

[0113] [表6]

表 6

実施例31の顆粒	顆粒1	顆粒2	顆粒3	顆粒4	顆粒5
粒子径 $r(\mu\text{m})$	275.5	247.3	269.0	258.8	244.3
平滑変位領域Pの数	3	2	1	3	3
最初の平滑変位領域Pまでの $\Delta F / \Delta x$ の最大値	2.4	5.6	5.8	5.6	3.0
崩壊荷重 $F_{\text{max}}(\text{gf})$	22.4	21.5	15.1	10.8	13.0

実施例32の顆粒	顆粒1	顆粒2	顆粒3	顆粒4	顆粒5
粒子径 $r(\mu\text{m})$	251.0	259.3	274.5	242.5	280.5
平滑変位領域Pの数	1	4	2	2	2
最初の平滑変位領域Pまでの $\Delta F / \Delta x$ の最大値	2.7	0.9	0.8	0.9	2.4
崩壊荷重 $F_{\text{max}}(\text{gf})$	6.5	24.3	12.4	3.6	16.9

実施例33の顆粒	顆粒1	顆粒2	顆粒3	顆粒4	顆粒5
粒子径 $r(\mu\text{m})$	268.0	262.5	267.8	278.0	268.3
平滑変位領域Pの数	1	2	3	2	3
最初の平滑変位領域Pまでの $\Delta F / \Delta x$ の最大値	2.6	1.2	1.3	1.0	0.7
崩壊荷重 $F_{\text{max}}(\text{gf})$	5.6	4.9	5.6	3.5	8.6

[0114] 試験例 1 (歯垢除去能の評価)

歯間モデル（φ4のパスツールピペットを5本並べ接着固定）の溝に赤い口紅（花王株式会社製、商品名：オーブ RD305）を塗り込む。その後、余分な口紅を歯ブラシ（花王株式会社製、商品名：チェック）と市販の食器洗い用洗浄剤を用いて赤色が出なくなるまでブラッシング洗浄した。

実施例31～33で得られた顆粒及び比較例13の市販のゼオライト顆粒（COSMO社製、製品名：COLITE、平均粒子径：263.7 μm、ゼオライト85質量%、無水ケイ酸12質量%、酸化チタン3質量%）を用い、表7に示す処方にしたがって各歯磨剤を調製した。各種歯磨剤サンプルをモデルの上に1g取り、口紅が歯ブラシに付着しなくなるまで刷掃を行った。歯間モデルに残った口紅をエタノール90mlで10分間超音波洗浄し、抽出液を540nmにて吸光度（Abs）を測定した。

なお、歯磨剤を使用せずに、口紅が歯ブラシに付着しなくなるまで刷掃を行い、モデルに残った口紅をエタノール90mlで10分間超音波洗浄し、抽出液540nmにて吸光度測定（Abs）したものを100%として評価した。

汚れ除去率（%）は下記式から算出した。

汚れ除去率（%）＝（歯磨き剤を使用しない時の吸光度／実施例又は比較例で得られた顆粒を用いた歯磨剤を使用した時の吸光度）×100

歯磨剤を使用しなかった場合（歯磨剤無）も含め、結果を図10に示す。

[0115]

[表7]

表 7

成 分	
モノフルオロリン酸ナトリウム	0.7
塩化ベンゼトニウム	0.01
ソルビトール70%の水溶液	30.0
ポリエチレングリコール600	3.0
顆粒 *1	12.0
炭酸カルシウム	7.0
無水ケイ酸	7.0
カルボキシメチルセルロースナトリウム	2.0
ラウリル硫酸ナトリウム	1.5
香料	1.0
サッカリンナトリウム	0.14
精製水	残分
合計	100.0

*1: 実施例31～33、比較例11～12で得られた顆粒、
又は市販のゼオライト顆粒

[0116] 図10の結果より、実施例31～33の顆粒は、前記市販のゼオライト顆粒に比して、非常に高い歯垢汚れ除去能を示すことがわかる。

[0117] 試験例2（使用感の評価）

実施例31～33及び比較例11～12で得られた顆粒を用い、表6に示す処方にしたがって各成分を混合し、歯磨剤を調製した。得られた歯磨剤1g塗布し、歯ブラシ（花王株式会社製、商品名：チェック）を用いてブラッシングし、下記に示す基準にしたがって、つるつる感、泡立ち感、及び汚れ落ち感の評価を行い、1～5の5段階によるポイント評価を行った。数値が高い程、良好な結果であることを示す。

これを6名のパネラーについて行い、得られた結果からその平均値を求めた。

結果を表8に示す。

[0118] (つるつる感)

歯面を舌でふれたとき、歯の表面でなめらかに舌をすべらせることができ、つるつるとした感触が得られた。

(泡立ち感)

口腔内で心地よい泡立ちを実感することができた。

(汚れ落ち感)

歯面を舌でふれたとき、歯垢や汚れが付着しているような感触が得られた。
。

[0119] [表8]

表 8

	実 施 例			比 較 例	
	31	32	33	11	12
つるつる感	4.8	4.7	4.5	4.0	4.3
汚れ落ち感	4.0	4.0	4.0	3.7	3.7
泡立ち	4.2	4.3	4.5	3.5	3.2

[0120] 表8の結果より、実施例31～33の顆粒を用いた歯磨剤は、比較例11～12の顆粒を用いた歯磨剤に比して、優れた使用感をもたらすことがわかる。

産業上の利用可能性

[0121] 本発明の歯磨剤用顆粒の製造方法によれば、適度な崩壊強度と優れた湿式崩壊強度を有し、歯磨剤用として好適な顆粒を収率良く製造することができる。該歯磨剤用顆粒を含有する歯磨剤は、優れた汚れ除去効果を有する。

請求の範囲

- [請求項1] 水不溶性粉末材料と珪酸塩とを容器回転型造粒機を用いて混合し、顆粒化する歯磨剤用顆粒の製造方法であって、多流体ノズルを用いて、該水不溶性粉末材料に該珪酸塩の水溶液を液滴として供給し、造粒する工程を含む、歯磨剤用顆粒の製造方法。
- [請求項2] 珪酸塩が珪酸ナトリウム及び珪酸カリウムから選ばれる1種以上を含む、請求項1に記載の歯磨剤用顆粒の製造方法。
- [請求項3] 液滴の平均粒径が $210\mu\text{m}$ 以下である、請求項1又は2に記載の歯磨剤用顆粒の製造方法。
- [請求項4] 水不溶性粉末材料が、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、ゼオライト、及びシリカから選ばれる1種又は2種以上を含む、請求項1～3のいずれかに記載の歯磨剤用顆粒の製造方法。
- [請求項5] 容器回転型造粒機がパン型造粒機又はドラム型造粒機である、請求項1～4のいずれかに記載の歯磨剤用顆粒の製造方法。
- [請求項6] 水不溶性粉末材料に対する珪酸塩の質量比（珪酸塩／水不溶性粉末材料）が $2/98\sim 60/40$ である、請求項1～5のいずれかに記載の歯磨剤用顆粒の製造方法。
- [請求項7] 水不溶性粉末材料と珪酸塩と更に酸化亜鉛とを容器回転型造粒機を用いて混合し、顆粒化する、請求項1～6のいずれかに記載の歯磨剤用顆粒の製造方法。
- [請求項8] 該珪酸塩の水溶液とフュームドシリカとを混合した混合液を液滴として供給する、請求項1～7のいずれかに記載の歯磨剤用顆粒の製造方法。
- [請求項9] 得られた造粒物を更に乾燥させる、請求項1～8のいずれかに記載の歯磨剤用顆粒の製造方法。
- [請求項10] 請求項1～9のいずれかに記載の製造方法で得られる歯磨剤用顆粒。
- [請求項11] 珪酸塩と水不溶性材料とを含有する歯磨剤用顆粒であって、珪酸塩

は、珪酸ナトリウム及び珪酸カリウムから選ばれる１種又は２種を含み、水不溶性粉末材料の含有量が４０～９７質量％であり、珪酸塩（固形分）の含有量が２～６０質量％であり、直径０．１～１μmの細孔の容積が０．１～０．７cc/gである、歯磨剤用顆粒。

[請求項12] 水不溶性粉末材料、及び珪酸ナトリウムを含む水溶性無機結合剤を含有する歯磨剤用顆粒であって、

微小圧縮試験機を用いて圧子を一定速度で降下させることにより、圧縮荷重 F を０gfから顆粒が崩壊する崩壊荷重 F_{max} まで負荷して下記式（１）で表される圧縮変位率 x と圧縮荷重 F との関係を求めたときに、

圧縮変位率 x の変化量 Δx に対する圧縮荷重 F の変化量 ΔF の比率（ $\Delta F / \Delta x$ ）の値が連続して０以上０．３５以下である平滑変位領域 P が１個以上存在し、最初の平滑変位領域 P に到達するまでの $\Delta F / \Delta x$ の値が６．０以下であり、かつ崩壊荷重 F_{max} が３０gf以下である歯磨剤用顆粒。

圧縮変位率（％）＝ { 圧縮変位 d （μm）／圧縮荷重 F を負荷する前の歯磨剤用顆粒の粒子径 r （μm） } × １００ （１）

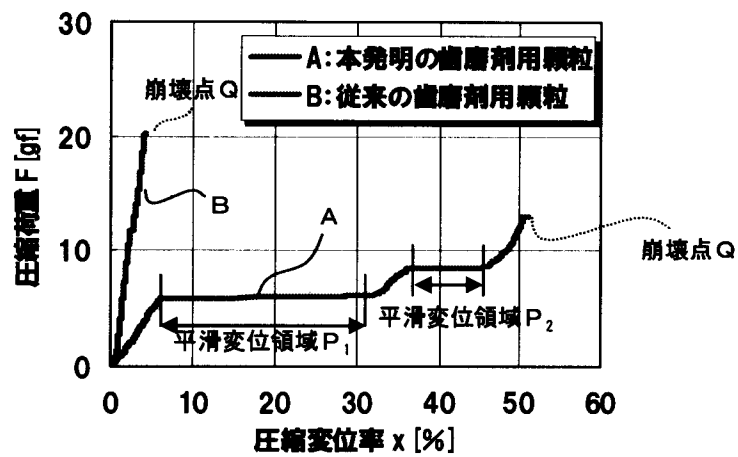
[請求項13] 顆粒の平均粒子径が５０～５００μmである、請求項１０～１２のいずれかに記載の歯磨剤用顆粒。

[請求項14] 顆粒中、水不溶性粉末材料に対する珪酸塩又は珪酸ナトリウムの質量比（珪酸塩又は珪酸ナトリウム／水不溶性粉末材料）が２／９８～６０／４０である、請求項１０～１３のいずれかに記載の歯磨剤用顆粒。

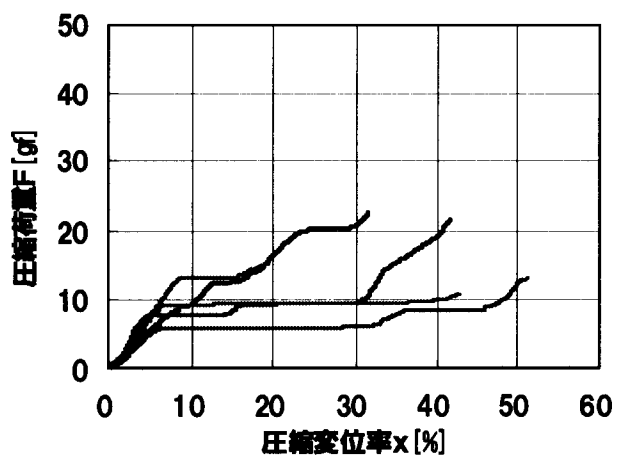
[請求項15] 請求項１０～１４のいずれかに記載の歯磨剤用顆粒を含有する歯磨剤。

[請求項16] 請求項１０～１４のいずれかに記載の歯磨剤用顆粒の歯磨剤への使用。

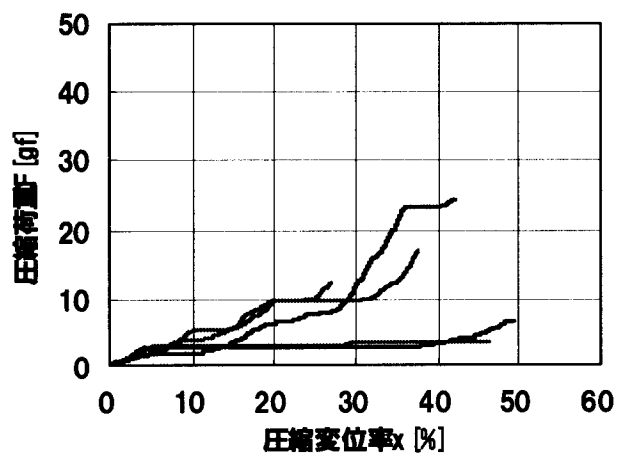
[図1]



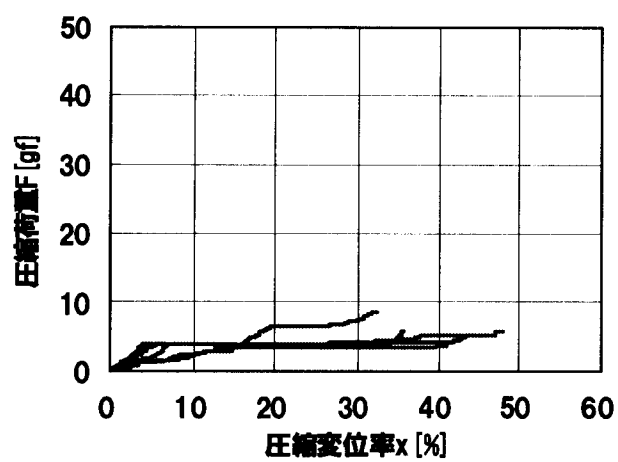
[図2]



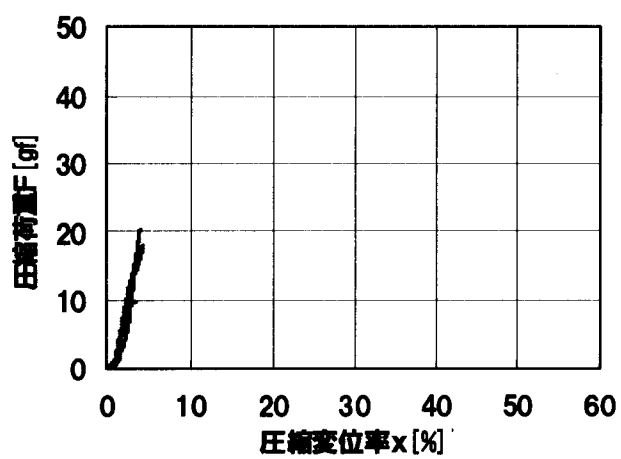
[図3]



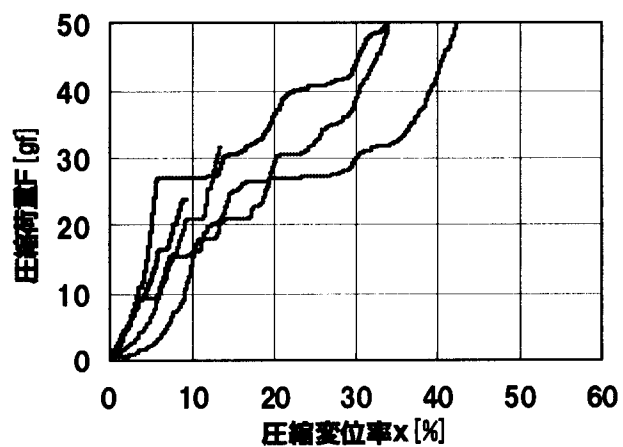
[図4]



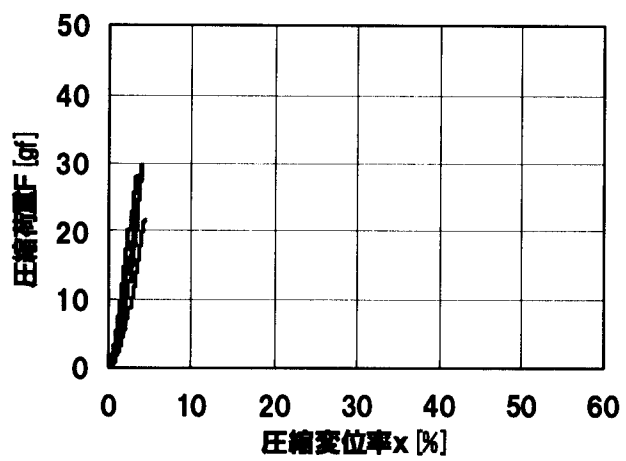
[図5]



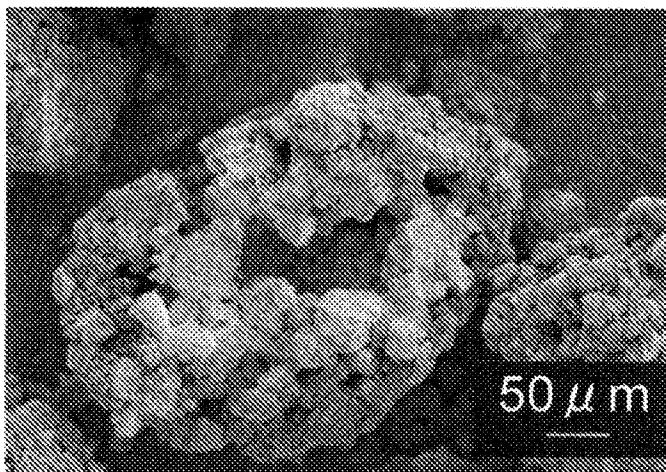
[図6]



[図7]



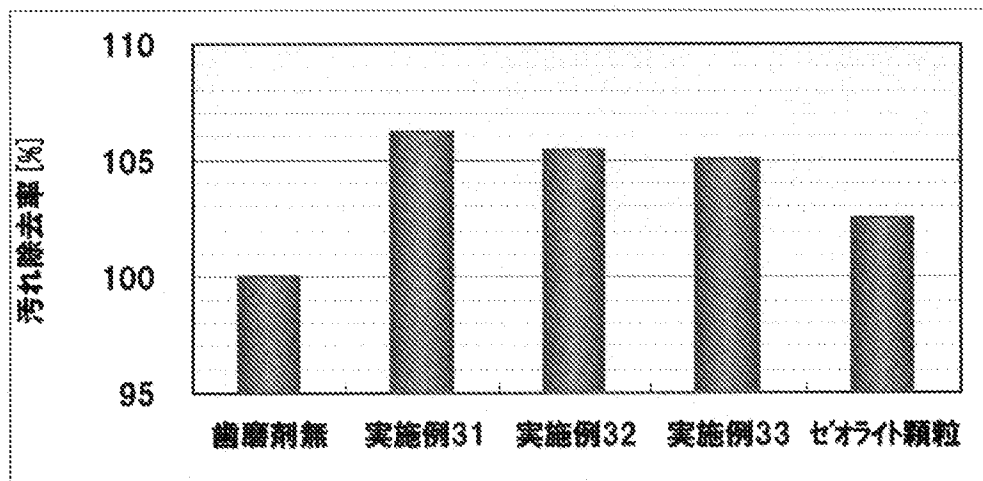
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/066896

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A61K8/25(2006.01)i, A61K8/02(2006.01)i, A61K8/19(2006.01)i, A61K8/26(2006.01)i, A61Q11/00(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A61K8/25, A61K8/02, A61K8/19, A61K8/26, A61Q11/00

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2013

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

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

CAPLUS (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 3-271215 A (Kao Corp.), 03 December 1991 (03.12.1991), claim 1; page 2, lower right column, line 18 to page 3, upper left column, line 1; page 3, upper right column, lines 9 to 17 (Family: none)	10-16
A	JP 2010-275260 A (Kao Corp.), 09 December 2010 (09.12.2010), claims 1 to 5 (Family: none)	1-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 July, 2013 (30.07.13)

Date of mailing of the international search report
06 August, 2013 (06.08.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/066896

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 2003-511517 A (The Procter & Gamble Co.), 25 March 2003 (25.03.2003), paragraphs [0110] to [0115] & WO 2001/025393 A1 & WO 2001/024779 A1 & WO 2001/024990 A1 & WO 2001/025322 A1 & WO 2001/025323 A1 & WO 2001/025390 A2	1-16
A	JP 2003-525256 A (Cognis Deutschland GmbH & Co., KG.), 26 August 2003 (26.08.2003), paragraphs [0033] to [0037] & US 2003/0113354 A1 & EP 1259312 A1 & WO 2001/064326 A1 & DE 10009996 A & ES 2327711 T	1-16
P, A	JP 2012-131736 A (Kao Corp.), 12 July 2012 (12.07.2012), claims 1 to 6 (Family: none)	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. A61K8/25(2006.01)i, A61K8/02(2006.01)i, A61K8/19(2006.01)i, A61K8/26(2006.01)i, A61Q11/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. A61K8/25, A61K8/02, A61K8/19, A61K8/26, 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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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 (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 3-271215 A (花王株式会社) 1991. 12. 03, 請求項 1、第 2 頁右下欄第 18 行目-第 3 頁左上欄第 1 行目、 第 3 頁右上欄第 9-17 行目 (ファミリーなし)	10-16
A	JP 2010-275260 A (花王株式会社) 2010. 12. 09, 請求項 1-5 (ファミリーなし)	1-16

☒ 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

3 0 . 0 7 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 6 . 0 8 . 2 0 1 3

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 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

山本 英一

4 D

2 9 3 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2003-511517 A (ザ、プロクター、エンド、ギャンブル、カンパニー) 2003. 03. 25, 【0110】 - 【0115】 & WO 2001/025393 A1 & WO 2001/024779 A1 & WO 2001/024990 A1 & WO 2001/025322 A1 & WO 2001/025323 A1 & WO 2001/025390 A2	1-16
A	JP 2003-525256 A (コグニス・ドイッチュランド・ゲゼルシャフト・ミト・ベシュレンクテル・ハフツング・ウント・コンパニー・コマンドイトゲゼルシャフト) 2003. 08. 26, 【0033】 - 【0037】 & US 2003/0113354 A1 & EP 1259312 A1 & WO 2001/064326 A1 & DE 10009996 A & ES 2327711 T	1-16
PA	JP 2012-131736 A (花王株式会社) 2012. 07. 12, 請求項 1-6 (ファミリーなし)	1-16