

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-227312

(P2015-227312A)

(43) 公開日 平成27年12月17日(2015.12.17)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
A61K 6/06 (2006.01)	A61K 6/06 A	4C083
A61Q 11/00 (2006.01)	A61Q 11/00	4C089
A61K 8/19 (2006.01)	A61K 8/19	
A61K 8/87 (2006.01)	A61K 8/87	
A61K 8/34 (2006.01)	A61K 8/34	

審査請求 有 請求項の数 1 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2014-113581 (P2014-113581)  
 (22) 出願日 平成26年5月30日 (2014.5.30)  
 (11) 特許番号 特許第5653552号 (P5653552)  
 (45) 特許公報発行日 平成27年1月14日 (2015.1.14)

(71) 出願人 390011143  
 株式会社松風  
 京都府京都市東山区福稲上高松町11番地  
 (72) 発明者 原 大輔  
 京都府京都市東山区福稲上高松町11番地  
 内 株式会社松風内  
 (72) 発明者 中塚 稔之  
 京都府京都市東山区福稲上高松町11番地  
 内 株式会社松風内  
 Fターム(参考) 4C083 AA112 AB172 AB371 AB372 AB471  
 AB472 AC101 AC102 AC211 AC212  
 AD072 AD091 AD092 CC41 EE32  
 EE38  
 4C089 AA06 AA07 BA02 BA04 BA08  
 BA11 BA13 BA19 BC02 BC03  
 BE03 BE10 BE11 BE13

(54) 【発明の名称】 イオン徐放性パーニッシュ組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】象牙細管を封鎖することにより知覚過敏を抑制するだけでなく、フッ化物等のイオンを口腔内に徐放され供給することによって齲蝕の予防が期待できる歯科用パーニッシュ組成物の提供。

【解決手段】イオン徐放性ガラス(a)、及びフィルム成分(b)、有機溶媒(c)を含有し、フッ化物イオンを徐放し、更にはストロンチウムイオン、アルミニウムイオン及びホウ酸イオンの中から一種類以上のイオンを徐放するイオン徐放性ガラス(a)を含む歯科用パーニッシュ組成物。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

イオン徐放性ガラス (a)、  
フィルム成分 (b) 及び  
有機溶媒 (c) を含む歯科用パーニッシュ組成物。

## 【請求項 2】

さらにフッ化物塩 (d) を含む請求項 1 に記載の歯科用パーニッシュ組成物。

## 【請求項 3】

イオン徐放性ガラス (a) がフッ化物イオンを徐放し、更に 2 ~ 4 価のイオンのうち一種類以上のイオンを徐放することを特徴とする請求項 1 に記載の歯科用パーニッシュ組成物。

10

## 【請求項 4】

イオン徐放性ガラス (a) がフッ化物イオンを徐放し、更にストロンチウムイオン、アルミニウムイオン及びホウ酸イオンの内から一種類以上のイオンを徐放することを特徴とする請求項 1 に記載の歯科用パーニッシュ組成物。

## 【請求項 5】

イオン徐放性ガラス (a) が少なくともフッ化物イオン、ストロンチウムイオン及びホウ酸イオンを徐放することを特徴とする請求項 1 に記載の歯科用パーニッシュ組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

20

象牙細管を封鎖することにより知覚過敏を抑制するだけでなく、フッ化物等のイオンを口腔内に供給することによって齲蝕の予防が期待できるパーニッシュに関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

一般的にフッ化物イオンは歯質に取り込まれ、フルオロアパタイトを形成することにより歯質の耐酸性が向上し齲蝕の予防に有効であることが知られている。そのためフッ化物塩配合の歯磨剤やパーニッシュ、あるいはフッ素塗布剤といった口腔衛生材料が齲蝕予防を目的として広く一般的に使用されている。しかし、フッ化物塩含有歯磨剤を口腔内に適用した場合、一時的に口腔内でのフッ化物イオン濃度が高くなるものの、唾液等の影響によりフッ化物イオン濃度が径時的に低下するため、口腔内でのフッ化物イオンの滞留性と歯質への取り込みに問題があった。特許文献 1 には、フッ化物塩及び粒子状結晶セルロースを配合した歯磨剤が開示されており、この先行技術は粒子状結晶セルロースを配合することにより、口腔内でのフッ化物イオンの滞留性を向上させることを特徴としている。また、特許文献 2 には高濃度のフッ化物塩と種々の界面活性剤を配合する泡沫状フッ素塗布剤が開示されている。この先行技術はアニオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤を特定量配合することにより均一で沈殿を生じない安定した泡性状を口腔内で維持することができるため、フッ化物イオンを安定的に歯質に供給することができることを特徴としている。しかしながら、これらの先行技術はいずれも口腔内においてフッ化物イオンの滞留性は向上しているものの、歯質への持続的なフッ化物イオンの供給は十分とは言えない状況であった。

30

40

## 【0003】

特許文献 3 ~ 7 にはフッ化物イオンの供給源としてフッ化物塩、薄膜形成のためのフィルム成分 (例えばロジン樹脂、ポリマー、オリゴマー、モノマー等)、有機溶媒を配合した歯科用パーニッシュが開示されている。歯科用パーニッシュは歯質へ適用すると有機溶媒が蒸散してフィルム成分とフッ化物塩から成る薄膜が歯質表面に形成され、その形成された薄膜から高濃度のフッ化物イオンが持続的に口腔内へ放出し、歯質の強化や耐酸性の向上が期待できるものである。さらに象牙質が露出している歯質に対しては象牙細管を封鎖することもでき、知覚過敏の抑制にも効果があることが示唆されている (特許文献 3 ~ 5)。さらに、歯科用パーニッシュは歯ブラシ等により除去することも可能であるため、任意のタイミングで除去することが可能である。

50

## 【0004】

特許文献6にはフィルム成分としてポリスチレン樹脂及びロジンを配合する歯科用パーニッシュが開示されており、ロジン及びポリスチレン樹脂をフィルム成分として配合することにより歯質との密着性及び耐久性が向上することを特徴としている。しかしながら、この歯科用パーニッシュにおいてはフッ化物イオンがフッ化物塩の物理的な溶解によって放出されるものであり、歯質上で形成した膜がフッ化物塩の溶解により経時的に脆くなること、またフィルム成分がポリスチレン樹脂及びロジンのみからなるため、形成した膜強度も弱いこと等から歯質からの剥離も起こり、歯質上での滞留性は期待できないものである。またフッ化物イオンの放出はフッ化物塩の溶出に依存するため、比較的短期間であり持続的なフッ化物イオンの放出は期待できない。

10

## 【0005】

特許文献7はグリセリンを配合した歯科用パーニッシュを開示しており、グリセリンを配合することによりフッ化物イオンをより効率的に放出することを特徴としている。歯科用パーニッシュに親水性の高いグリセリンを配合することにより歯質上に形成された膜中への水の浸透が起こりやすくなるため、フッ化物イオンの放出が促進されるものと考えられる。しかしながら、フッ化物イオンの放出は前記特許文献6と同様に一時的なものであり、フッ化物イオンの持続的な放出は期待できない。また、前記特許文献6と同様に歯質上に形成した膜が脆弱であり短時間で歯質から剥離してしまうことも課題であった。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

20

## 【0006】

【特許文献1】特開平11-246377号

【特許文献2】特開平11-116451号

【特許文献3】特開2001-288025号

【特許文献4】特許公開2006-16396号

【特許文献5】特許公開2008-127391号

【特許文献6】特許公開昭和62-277953号

【特許文献7】米国特許公開第2004/0071638号

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

30

## 【0007】

フッ化物イオンの供給源としてフッ化ナトリウムなどのフッ化物塩のみを配合した歯科用パーニッシュは歯質上で膜を形成した初期においてはフッ化物イオンの放出が期待できるものの、その放出期間が短期的であるため、フッ化物イオンの持続的な放出は期待できない。つまり、歯質に対するフッ化物イオンの供給が短期的であるため、耐酸性向上の効果が十分に得られないことが課題であった。さらに従来パーニッシュ組成物は歯質上に形成した膜が脆弱であるため、比較的短時間で剥がれ落ちてしまうことも課題であった。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

本発明者らは上記課題を克服するために鋭意検討を行った結果、歯科用パーニッシュ組成物にイオン徐放性ガラスを含むことにより、本発明の歯科用パーニッシュ組成物を歯質上に塗布した場合、歯質上における形成膜の滞留性が従来歯科用パーニッシュに比較して向上すること、及びイオン徐放性ガラスから徐放されるストロンチウムイオン及びアルミニウムイオンの効果により酸緩衝能が発現し齲蝕の抑制に効果的であることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明者らは本発明において以下の発明を提供する。

40

具体的にはイオン徐放性ガラス (a)、フィルム成分 (b) 及び有機溶媒 (c) を含む歯科用パーニッシュ組成物である。

また前記歯科用パーニッシュ組成物にフッ化物塩 (d) を含むことを特徴とする歯科用パーニッシュ組成物でもよく、更に、イオン徐放性ガラス (a) がフッ化物イオンを徐放し、更

50

に2～4価のイオンのうち一種類以上のイオンを徐放するイオン徐放性ガラスであることを特徴とする請求項1に記載の歯科用バーニッシュ組成物であることが好ましい。

イオン徐放性ガラス(a)がフッ化物イオンを徐放し、更に2～4価のイオンのうち一種類以上のイオンを徐放するイオン徐放性ガラスであることが好ましい。

イオン徐放性ガラスがフッ化物イオンを徐放し、更にストロンチウムイオン、アルミニウムイオン及びホウ酸イオンの内から一種類以上のイオンを徐放するイオン徐放性ガラスであることが好ましい。更に、少なくともフッ化物イオン、ストロンチウムイオン及びホウ酸イオンを徐放することが好ましい。

【発明の効果】

【0009】

10

上記の本発明により以下の諸特性がもたらされる。イオン徐放性ガラスを歯科用バーニッシュ組成物に含有することによって、歯質上で形成された膜の強度、厚み、そして歯質との密着性等が格段向上するものと推測される。そのため、本発明の歯科バーニッシュ組成物は歯質上の滞留性が向上するだけでなく、その滞留している期間内においてフッ化物イオンが持続的に徐放し、歯質強化、二次齲蝕抑制、脱灰抑制、再石灰化等にも影響を与えるなど口腔内環境の健全化に対して優れた効果を発現することも期待できる。さらに、本発明の歯科用バーニッシュ組成物は特定のイオン徐放性ガラスを含有することにより、フッ化物イオンを含む各種イオンを徐放するだけでなく、各種イオンを外部から取り込んで再度徐放することができるリチャージャブル歯科用バーニッシュ組成物、そして従来から用いられている金属フッ化物塩との併用で歯科用バーニッシュ組成物中に含有させること

20

によって、金属フッ化物塩由来の初期における多量のフッ化物イオン徐放と、イオン徐放性ガラス由来の持続的な各種イオンの徐放の相乗効果が期待できる2段階イオン徐放を有した歯科用バーニッシュ組成物など、従来は認められなかった新しい歯科用バーニッシュ組成物を得ることができる。

別の効果として特定のイオン徐放性ガラスを含有することによりストロンチウムイオンあるいはアルミニウムイオンが口腔内に徐放されるため、これらのイオンによる酸中和効果が発現し、口腔内環境が酸性に傾いた場合、中性へと移行させることができ、齲蝕の抑制効果及び酸緩衝能効果が期待される。

30

さらに別の効果としては特定のイオン徐放性ガラスを含有することにより、ホウ酸イオンが口腔内に徐放され、ホウ酸イオンの抗菌、静菌効果により細菌の増殖を抑制することができ、口臭の予防、歯周病の予防等に効果的である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明の歯科用バーニッシュ組成物はイオン徐放性ガラス(a)、フィルム成分(b)及び有機溶媒(c)

を含むことを特徴とする。

本発明の歯科用バーニッシュ組成物に用いることができるイオン徐放性ガラスとは以下のように定義できる。

【0011】

40

本発明のガム組成物はイオン徐放性ガラスを含み、そのガラスからガラス組成に基因したイオンが持続的に徐放することを特徴とする。

【0012】

本発明に用いるイオン徐放性ガラスはガラス骨格を形成する1種類以上のガラス骨格形成元素とガラス骨格を修飾する1種類以上のガラス修飾元素を含んだガラスであれば何等制限なく用いることができる。また、本発明においてはガラス組成によってガラス骨格形成元素又はガラス修飾元素になりうる元素、いわゆるガラス両性元素はガラス骨格形成元素の範疇として含めるものである。イオン徐放性ガラスに含まれるガラス骨格形成元素を具体的に例示するとシリカ、アルミニウム、ボロン、リン等が挙げられるが、単独だけでなく複数を組み合わせて用いることができる。また、ガラス修飾元素を具体的に例示するとフッ素、臭素、ヨウ素等のハロゲン類元素、ナトリウム、リチウム等のアルカリ金属類元

50

素、カルシウム、ストロンチウム等のアルカリ土類金属類元素等が挙げられるが、単独だけでなく複数を組み合わせて用いることができる。これらの中でもガラス骨格形成元素としてシリカ、アルミニウム、ボロンを含み、且つガラス修飾元素としてフッ素、ナトリウム、ストロンチウムを含むことが好ましく、具体的にはストロンチウム、ナトリウムを含んだシリカガラス、フルオロアルミノシリケートガラス、フルオロボロシリケートガラス、フルオロアルミノボロシリケートガラス等が挙げられる。さらに、フッ化物イオン、ストロンチウムイオン、アルミニウムイオン、ホウ酸イオンを徐放する観点から、より好ましくはナトリウム、ストロンチウムを含んだフルオロアルミノボロシリケートガラスであり、そのガラス組成範囲は  $\text{SiO}_2$  15 ~ 35 質量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  15 ~ 30 質量%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  5 ~ 20 質量%、 $\text{SrO}$  20 ~ 45 質量%、 $\text{F}$  5 ~ 15 質量%、 $\text{Na}_2\text{O}$  0 ~ 10 質量%となる。このガラス組成は元素分析、ラマンスペクトルおよび蛍光X線分析等の機器分析を用いることにより確認することができるが、いずれかの分析方法による実測値がこれらの組成範囲に合致していれば何等問題はない。

10

20

30

40

50

#### 【0013】

これらのガラスの製造方法においては特に制限はなく、熔融法あるいはゾル-ゲル法等の製造方法で製造することができる。その中でも熔融炉を用いた熔融法で製造する方法が原料の選択も含めたガラス組成の設計のし易さから好ましい。

本発明に用いるイオン徐放性ガラスは非晶質構造であるが、一部結晶質構造を含んでいても何等問題はなく、さらにそれらの非晶質構造を有するガラスと結晶構造を有するガラスの混合物であっても何等問題はない。ガラス構造が非晶質であるか否かの判断はX線回折分析や透過型電子顕微鏡等の分析機器を用いて行うことができる。その中でも本発明に用いるイオン徐放性ガラスは外部環境におけるイオン濃度との平衡関係により各種イオンが徐放することから、均質な構造である非晶質構造であることが好ましい。

#### 【0014】

本発明に用いるイオン徐放性ガラスからの各種イオンの徐放はガラスの粒子径によって影響を受けるため湿式又は/及び乾式の粉碎、分級、篩分け等の方法により粒子径を制御する必要がある。そのため本発明に用いるイオン徐放性ガラスの粒子径(50%)は0.01 ~ 100  $\mu\text{m}$ の範囲であれば特に制限はないものの、好ましくは0.01 ~ 50  $\mu\text{m}$ の範囲、さらに好ましくは0.1 ~ 5  $\mu\text{m}$ の範囲である。また、ガラスの形状は球状、板状、破碎状、鱗片状等の任意の形状でよく、特に何等制限はないが、好ましくは球状あるいは破碎状である。

#### 【0015】

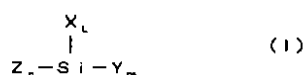
さらにイオン徐放性ガラスからのイオン徐放性を高めるために、ガラス表面を表面処理することにより機能化してイオン徐放性を向上させることが好ましい態様である。表面処理に用いる表面処理材を具体的に例示すると界面活性剤、脂肪酸、有機酸、無機酸、モノマー、ポリマー、各種カップリング材、シラン化合物、金属アルコキシド化合物及びその部分縮合物等が挙げられる。好ましくは酸性ポリマー及びシラン化合物を表面処理材として用いることである。

#### 【0016】

この酸性ポリマー及びシラン化合物を表面処理材として用いてイオン徐放性ガラスを表面処理する製造方法、具体的にはシラン化合物によりイオン徐放性ガラス表面を被覆した後に、酸性ポリマーにより表面処理する方法を以下に例示する。

粉碎等によって所望の平均粒径に微粉碎されたイオン徐放性ガラスを含有する水性分散体中に、一般式(I)

#### 【化1】



(式中、ZはRO-、Xはハロゲン、YはOH-、Rは炭素数が8以下の有機基、n、m、

Lは0から4の整数で、 $n + m + L = 4$ である)で表されるシラン化合物を混合し、これを系中で加水分解または部分加水分解してシラノール化合物を経て、次いでこれを縮合させて、イオン徐放性ガラス表面を被覆する。

#### 【0017】

上記のポリシロキサン処理方法は、シラン化合物の加水分解及び縮合とガラス表面へのポリシロキサン処理を同一系内で同時に行っているが、シラン化合物の加水分解及び縮合を別の系で行って低縮合シラン化合物(オリゴマー)を生成させ、それをイオン徐放性ガラスを含有する水性分散体に混合する表面処理方法でも効率よくイオン徐放性ガラス表面にポリシロキサン被膜を形成することが可能である。より好ましくは市販の低縮合シラン化合物(オリゴマー)を用い、低縮合生成過程を経ず混合するポリシロキサン処理方法である。この方法が好ましい理由としては、シラン化合物単量体を用いる場合はポリシロキサン処理工程で多量の水が存在することから、縮合が3次元的に起こり、自己縮合が優位に進行し、均一なポリシロキサン被膜をガラス表面に形成することができないと考えられる。

10

#### 【0018】

一方低縮合シラン化合物(オリゴマー)を用いる場合は、ある長さのポリシロキサン主鎖を有するユニット単位でガラス表面にポリシロキサン被膜を均一に形成することが可能と考えられる。またこの低縮合シラン化合物(オリゴマー)の形状は特に制限はないが3次元体のものよりも直鎖状の方が良く、またその重合度においても長いものほど縮合反応性が劣り、イオン徐放性ガラス表面上のポリシロキサン被膜の形成が悪くなることから、好ましい重合度は2~20の範囲であり、より好ましくは2~6である。その時の分子量は500~600の範囲である。

20

#### 【0019】

上記水性分散体中でのポリシロキサン処理は比較的低速の攪拌状態下で行われ、温度は室温から100の範囲、より好ましくは室温から50の範囲であり、攪拌時間は通常数分から数十時間、より好ましくは30分~4時間の範囲で行われる。攪拌は特別な方法が必要とするものではなく、一般業界で通常に使用されている設備を採用して行うことができる。例えば万能混合攪拌機やプラネタリーミキサー等のスラリー状のものを攪拌できる攪拌機を用いて攪拌すればよい。攪拌温度は水性媒体が揮発しない温度、つまり水性媒体の沸点以下の温度であれば何等問題はない。攪拌時間はシラン化合物または低縮合シラン化合物の種類または添加量、ガラスの種類、粒子径及びその水性分散体中に占める割合、水性媒体の種類及び水性分散体中に占める割合により、縮合して形成するゲル化速度が影響を受けることから、調節しなければならず、またゲルが形成されるまで行わなければならない。攪拌速度は速すぎるとゲル構造が崩れ、均一な被膜が形成されないため、低速で行う必要がある。

30

#### 【0020】

また上記の水性媒体とは水及びアルコールから構成される。アルコールを加えることにより乾燥工程においてイオン徐放性ガラスの凝集性を軽減させ、より解砕性を向上させる多大な効果がある。好ましいアルコールとしては炭素数2~10のアルコール類であるが、炭素数が10以上のアルコールの添加は沸点が高く溶媒を乾燥除去するために長時間を要する。具体的なアルコールとしては、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、iso-ブチルアルコール、n-ペンチルアルコール、iso-アミルアルコール、n-ヘキシルアルコール、n-ヘプチルアルコール、n-オクチルアルコール、n-ドデシルアルコールが挙げられ、より好ましくは炭素数2~4のアルコール、例えばエチルアルコール、n-プロピルアルコール、iso-プロピルアルコールが好適に使用される。上記アルコールの添加量は水に対して5~100重量部、好ましくは5~20重量部である。添加量が100重量部以上になると乾燥工程が複雑になる等の問題が生じる。またガラスの含有量は水性媒体に対して25~100重量部の範囲であり、好ましくは30~75重量部の範囲である。含有量が100重量部を超える場合は縮合によるゲル化速度が速く、均一なポリシロキサ

40

50

ン被膜層を形成しにくく、また25重量部より少ない場合、攪拌状態下でガラスが沈降したり水性媒体中で相分離が発生したりする。また、シラン化合物の添加量はガラスの粒子径に依存するが、ガラスに対してSiO<sub>2</sub>換算で0.1~10重量部の範囲であり、好ましくは0.1~4重量部である。添加量が0.1重量部以下の場合、ポリシロキサン被膜層形成の効果がなく、一次粒子まで解砕できず凝集したものになり、10重量部以上では乾燥後の固化物が硬すぎて解砕することができない。

#### 【0021】

「ゲル」状態にある系を、乾燥し水性媒体を除去して固化させる。乾燥は、熟成と焼成の2段階からなり、前者はゲル構造の生長と水性媒体の除去を、後者はゲル構造の強化を目的としている。前者はゲル構造にひずみを与えず、かつ水性媒体を除去することから静置で行う必要があり、箱型の熱風乾燥器等の設備が好ましい。熟成温度は室温から100の範囲で、より好ましくは40~80の範囲である。温度がこの範囲以下の場合、水性媒体除去が不十分であり、範囲以上の場合には急激に揮発し、ゲル構造に欠陥が生じたり、ガラス表面から剥離したりする恐れがある。熟成時間は乾燥器等の能力にもよるため、水性媒体が充分除去できる時間ならば何等問題はない。

10

#### 【0022】

一方焼成工程は昇温と係留に分かれ、前者は目標温度まで徐々に長時間かけて昇温する方がよく、急激な温度はゲル分散体の熱伝導が悪いため、ゲル構造内にクラックが生じる可能性がある。後者は一定温度での焼成である。焼成温度は100~350の範囲であり、よりこのましくは100~200である。

20

#### 【0023】

以上のように乾燥によりゲルから水性媒体を除去し、収縮した固化物が得られる。固化物はイオン徐放性ガラスの凝集状態ではあるが、単なるイオン徐放性ガラスの凝集物ではなく、個々の微粒子の境界面には縮合により形成されたポリシロキサンが介在している。したがって次の工程としてこの固化物をポリシロキサン処理前のイオン徐放性ガラス相当に解砕すると、その表面がポリシロキサンで被覆されたイオン徐放性ガラスが得られる。ここで「ポリシロキサン処理前のイオン徐放性ガラス相当に解砕する」とは、ポリシロキサンで被覆されたイオン徐放性ガラスの一次粒子に解砕することであり、元のイオン徐放性ガラスと異なる点は個々の微粒子がポリシロキサンで被覆されていることである。ただし、問題ない程度なら2次凝集物を含んでもよい。固化物の解砕は、せん断力または衝撃力を加えることにより容易に可能であり、解砕方法としては、例えばヘンシェルミキサー、クロスロータリミキサー、スーパーミキサー等を用いて行いことができる。

30

#### 【0024】

一般式(I)で表されるシラン化合物の例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラアリロキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラキス(2-エチルヘキシロキシ)シラン、トリメトキシクロロシラン、トリエトキシクロロシラン、トリイソプロポキシクロロシラン、トリメトキシヒドロキシシラン、ジエトキシジクロロシラン、テトラフェノキシシラン、テトラクロロシラン、水酸化ケイ素(酸化ケイ素水和物)等が例示でき、より好ましくはテトラメトキシシランおよびテトラエトキシシランである。また一般式(I)で表されるシラン化合物で示される凝集体であることがより好ましい。

40

また一般式(I)で表されるシラン化合物の低縮合体であることがより好ましい。例えばテトラメトキシシランおよびテトラエトキシシランを部分加水分解して縮合させた低縮合シラン化合物である。これらの化合物は単独または組み合わせて使用することができる。

#### 【0025】

またポリシロキサン処理時に一般式(I)で表されるシラン化合物の一部としてオルガノシラン化合物も添加することができる。具体的にオルガノシロキサン化合物を例示すると、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、メトキシトリプロピルシラン、プロピルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ( -メトキシエトキシ)シラン、 -メタ

50

クリロキシプロピルトリメトキシシラン、 - グリシドキシプロピルメトキシシラン、メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 - アミノプロピルトリエトキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、メチルトリクロロシラン、フェニルトリクロロシラン等が例示でき、特に好ましくはメチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリクロロシランである。これらの化合物は単独または組み合わせて使用することができる。しかしこれらはポリシロキサン層内において有機基が存在するため、ポリシロキサン層形成時のひずみを受ける可能性があり、機械的強度に問題が生じることがある。このため少量の添加にとどめておく必要がある。またポリシロキサン処理時に一般式 ( I ) で表されるシラン化合物の一部として、他の金属のアルコキシド化合物、ハロゲン化物、水和酸化物、硝酸塩、炭酸塩も添加することができる。

10

#### 【 0 0 2 6 】

前記工程で得られたポリシロキサンで被覆されたイオン徐放性ガラスは酸性ポリマーと反応させる酸性ポリマー処理を施すことによって本発明の最も好ましい表面処理イオン徐放性ガラスを得ることができる。酸性ポリマー処理は乾式流動型の攪拌機であれば業界で一般に使用されている設備を用いることができ、ヘンシルミキサー、スーパーミキサー、ハイスピードミキサー等が挙げられる。ポリシロキサン被膜が形成されたイオン徐放性ガラスへの酸性ポリマーの反応は、酸性ポリマー溶液を含浸や噴霧等により接触させることにより行うことができる。例えばポリシロキサン被覆イオン徐放性ガラスを乾式流動させ、その流動させた状態で上部から酸性ポリマー溶液を分散させ、十分攪拌するだけでよい。このとき酸性ポリマー溶液の分散法は特に制限はないが、均一に分散できる滴下またはスプレー方式がより好ましい。また反応は室温付近で行うことが好ましく、温度が高くなると酸反応性元素と酸性ポリマーの反応が速くなり、酸性ポリマー相の形成が不均一になる。

20

熱処理後、熱処理物の解砕は切断力または衝撃力を加えることにより容易に可能であり、解砕方法としては上記反応に用いた設備などで行うことができる。

#### 【 0 0 2 7 】

反応に用いる酸性ポリマー溶液の調製に用いる溶媒は、酸性ポリマーが溶解する溶媒であれば何等问题はなく、水、エタノール、アセトン等が挙げられる。これらの中で特に好ましいのは水であり、これは酸性ポリマーの酸性基が解離し、イオン徐放性ガラスの表面と均一に反応することができる。

30

酸性ポリマー溶液中に溶解したポリマーの重量分子量は 2 0 0 0 ~ 5 0 0 0 0 の範囲であり、5 0 0 0 ~ 4 0 0 0 0 の範囲にある。2 0 0 0 未満の重量平均分子量を有する酸性ポリマーで処理した表面処理イオン徐放性ガラスはイオン徐放性が低くなる傾向にある。5 0 0 0 0 を超える重量平均分子量を有する酸性ポリマーは酸性ポリマー溶液の粘性が上がり、酸性ポリマー処理を行うことが困難となる。また酸性ポリマー溶液中に占める酸性ポリマー濃度は 3 ~ 2 5 重量% の範囲が好ましく、より好ましくは 8 ~ 2 0 重量% の範囲である。酸性ポリマー濃度 3 重量% 未満になると上記で述べた酸性ポリマー相が脆弱になる。また酸性ポリマー濃度が 2 5 重量% を超えるとポリシロキサン層 ( 多孔質 ) を拡散しにくくなる反面、イオン徐放性ガラスに接触すると酸 - 塩基反応が速く、反応中に硬化が始まり凝集が起こる等の問題が生じる。またポリシロキサンで被覆されたイオン徐放性ガラスに対する酸性ポリマー溶液の添加量は 6 ~ 4 0 重量% の範囲が好ましく、より好ましくは 1 0 ~ 3 0 重量% である。この添加量で換算するとポリシロキサン被覆イオン徐放性ガラスに対する酸性ポリマー量は 1 ~ 7 重量%、また水量は 1 0 ~ 2 5 重量% の範囲が最適値である。

40

#### 【 0 0 2 8 】

上記の方法によりポリシロキサンで被覆されたイオン徐放性ガラスの表面に酸性ポリマー反応相を形成するために用いることのできる酸性ポリマーは、酸性基として、リン酸残基、ピロリン酸残基、チオリン酸残基、カルボン酸残基、スルホン酸基等の酸性基を有する重合性単量体の共重合体または単独重合体である。このような重合性単量体としては、例

50



例えばアクリル酸、メタクリル酸、2-クロロアクリル酸、3-クロロアクリル酸、アコニット酸、メサコン酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、グルタコン酸、シトラコン酸、4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシカルボニルフタル酸、4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシカルボニルフタル酸無水物、5-(メタ)アクリロイルアミノペンチルカルボン酸、11-(メタ)アクリロイルオキシ-1,1-ウンデカンジカルボン酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルジハイドロジェンホスフェート、10-(メタ)アクリロイルオキシデシルジハイドロジェンホスフェート、20-(メタ)アクリロイルオキシエイコシルジハイドロジェンホスフェート、1,3-ジ(メタ)アクリロイルオキシプロピル-2-ジハイドロジェンホスフェート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルフェニルリン酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチル2'-プロモエチルリン酸、(メタ)アクリロイルオキシエチルフェニルホスホネート、ピロリン酸ジ(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルジハイドロジェンジチオホスホスフェート、10-(メタ)アクリロイルオキシデシルジハイドロジェンチオホスフェート等が列挙できる。これらの重合体の中でも酸反応性元素との酸-塩基反応が比較的遅い、不飽和カルボン酸の単独重合体または共重合体が好ましい。より好ましくはアクリル酸重合体、アクリル酸-マレイン酸共重合体、アクリル酸-イタコン酸共重合体である。

10

20

30

40

50

#### 【0029】

本発明に用いるイオン徐放性ガラスはガラス組成に基因したイオン種を持続的に徐放することが特徴であり、金属フッ化物等の水への溶解によって一時的に多量を放出するものとは異なるものである。

以下の手法によってイオン徐放性ガラス又は他のフィラーがイオン徐放性を有しているか否かを判断することができる。

蒸留水100gに対してイオン徐放性ガラス又は他のフィラーを0.1g加え、1時間攪拌させた時の蒸留水中に徐放したイオン濃度(F1)又はイオン種に起因した元素濃度(F1)と、2時間攪拌した時の蒸留水中に徐放したイオン濃度(F2)又はイオン種に起因した元素濃度(F2)が下式(1)の関係を満足する場合をイオン徐放とみなすことができる。

$$F2 > F1 \quad \dots \text{式(1)}$$

また、イオン徐放性ガラスから徐放するイオンが複数ある場合は、すべてのイオン濃度又は元素濃度が式(1)を満足する必要はなく、少なくとも一つのイオン濃度又は元素濃度が式(1)を満足した場合をイオン徐放とみなすことができる。

本発明に用いるイオン徐放性ガラスはイオン徐放の効果に基因する酸中和能を有していることが好ましい。酸中和能はpHを4.0に調整した乳酸水溶液10gに対してイオン徐放性ガラスを0.1g加え、5分間攪拌させた時のpH変化を測定することにより確認することができる。その時のpHが5.5以上、より好ましくは6.0以上、最も好ましくは6.5以上を示したとき酸中和能が発現するとみなすことができる。

#### 【0030】

本発明の歯科用バーニッシュ組成物におけるイオン徐放性ガラスの含有量は特に限定されないものの、歯科用バーニッシュ組成物の総量に対して5重量%以上であることが好ましく、さらに好ましくは5~60重量%の範囲である。イオン徐放性ガラスの含有量が5重量%未満の場合はイオン徐放量が不足し歯質強化、二次齲蝕抑制等の効果が期待できない。一方、60重量%を越える場合は歯科用バーニッシュ組成物の粘度が高くなり操作性の低下等の問題が生じる。

#### 【0031】

本発明の歯科用バーニッシュ組成物に用いるフィルム成分(b)は有機溶媒(c)と相溶または膨潤するものであれば何等制限なく用いることができるが、好ましくはロジンまたは高分子量有機化合物を用いることである。上記ロジンを具体的に例示すると水素添加型ロジン、不均化型ロジン、エステル化ロジン、重合ロジン、コロホニウム、コーバルまたはクマ

ロン樹脂が挙げられる。これらの中でも色調安定性に優れる水素添加型ロジン、不均化型ロジン、エステル化ロジン等を用いることがより好ましい。また、上記高分子量有機化合物は有機溶媒、特にエタノールに溶解する高分子量有機化合物であれば何等制限なく用いることができる。具体的に例示するとエタノールへの親和性の観点から分子量1000~20000程度の高分子量有機化合物が挙げられる。これらのフィルム成分は、単独だけでなく、複数を組み合わせて用いることもできる。本発明の歯科用バーニッシュ組成物におけるフィルム成分(b)の含有量は歯質上に適度な厚さの膜を形成する必要があるため、20質量%~80質量%の範囲が好ましく、より好ましくは30~60質量%範囲である。フィルム成分(b)の含有量が20質量%未満の場合は形成した被膜が薄くなり歯質上で剥離しやすくなる。一方、80質量%を越える場合は歯科用バーニッシュ組成物の粘度が上昇し、操作性が低下する。

10

#### 【0032】

本発明の歯科用バーニッシュ組成物に用いる有機溶媒(c)としてはフィルム成分(b)と相溶性するものであれば何等制限はないが、蒸散性の観点から760mmHgにおける沸点が105以下であり、且つ20における蒸気圧が1.0kPa以上であることが好ましい。具体的に例示するとメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロピルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、メタクリル酸メチルなどを挙げることができる。これらの有機溶媒(c)の中でも特にエタノール、n-ヘキサンが好適である。これらの有機溶媒は単独だけでなく、複数を組み合わせて用いることもできる。有機溶媒(c)の含有量は歯質上に歯科用バーニッシュ組成物を塗布した後に有機溶媒が蒸散して適度な厚さの被膜を形成する範囲であれば特に制限はないが、好ましくは5質量%~30質量%の範囲であり、より好ましくは10~30質量%範囲である。有機溶媒(c)の含有量が5質量%未満の場合は、フィルム成分の濃度が高くなり粘度が上昇し操作性が低下してしまう。一方、30質量%を越える場合は有機溶媒の蒸散不足による被膜形成の阻害が起きる。

20

#### 【0033】

本発明の歯科用バーニッシュ組成物に用いるフッ化物塩(d)は特に制限はないが、具体的に例示するとフッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化ルビジウム、フッ化セシウム、フッ化ベリリウム、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、フッ化ストロンチウム、フッ化バリウム、フッ化アルミニウム、フッ化マンガン(II)、フッ化鉄(II)、フッ化鉄(III)、フッ化銀(I)、フッ化ジアンミン銀、フッ化水素ナトリウム、フッ化水素カリウム、フルオロリン酸ナトリウム、ヘキサフルオロチタン酸カリウム、ヘキサフルオロ珪酸ナトリウム、ヘキサフルオロリン酸ナトリウム、ペンタフルオロニズ酸(II)ナトリウム、ヘキサフルオロジルコニウム酸カリウム等が挙げられる。これらのフッ化物塩の中でも、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、フッ化ストロンチウム、フッ化バリウム、フッ化カルシウムが好ましく、フッ化ナトリウムが最も好ましい。これらのフッ化物塩は、それぞれ単独だけでなく、複数を組み合わせて用いることもできる。また、これらのフッ化物塩から溶出するフッ化物イオン等のイオン量を制御するために表面処理や表面被覆等により機能化したフッ化物塩を用いても何等制限はない。

30

本発明の歯科用バーニッシュ組成物におけるフッ化物塩(d)の含有量は特に制限はなく、任意の範囲から選択することができるが、好ましくは1~10質量%の範囲であり、より好ましくは3~8質量%の範囲である。

40

フッ化物塩(d)の含有量が1質量%未満の場合は溶出するフッ化物イオンの量が少なく、含有させる効果が認められない。一方、10質量%を越える場合はフッ化物塩の物理的な溶解によって歯質上に形成した膜が脆くなって滞留性に問題が生じる。

#### 【0034】

本発明の歯科用バーニッシュ組成物にはイオンの徐放を促進させることを目的として水または親水性化合物を配合することもできる。本発明の歯科用バーニッシュ組成物に用いる水は医療用成分として臨床上受容され、有害な不純物を本質的に含まないものが好ましく、蒸留水(又は精製水)又はイオン交換水(又は脱イオン水)が好適である。本発明の歯

50

科用パーニッシュ組成物に用いる親水性化合物は水と任意に混ざるものが望ましく、具体的に例示するとグリセリン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート等が挙げられ、より好ましくはグリセリン、ポリエチレングリコールが挙げられる。これらの水または親水性化合物は単独だけでなく、複数を組み合わせて用いることもできる。

#### 【0035】

さらに本発明の歯科用パーニッシュ組成物には着色材を配合することもできる。審美性を付加するために歯牙に近似した色調に調整または、除去性及び視認性を向上させるために歯牙と区別できるような色調に調整することが可能である。着色材としては有機着色材あるいは無機着色材が挙げられ、有機着色材としてはアゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、多環式顔料等が例示され、無機着色材としては酸化チタン、ルチルチタン、アナターゼチタン、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、硫化亜鉛、黄色酸化鉄、群青、ベンガラ、カーボンブラック、グラファイト等が例示される。これらの着色材は単独だけでなく、複数を組み合わせて用いることもできる。

さらに本発明の歯科用パーニッシュには甘味料を配合することもできる。甘味料としては特に非齲蝕性甘味料である人工甘味料が好ましい。非齲蝕性甘味料である人工甘味料は口腔内において細菌により代謝されることがなく、酸の産生がほとんどないため、口腔内のpH低下を引き起こす原因にならない。人工甘味料の具体例を例示するとキシリトール、マルチトール、アスパルテム、ソルビトール、サッカリンナトリウム、スクラロース、還元パラチノース、パラチノース、マンニトール、エリスリトール、シクロデキストリン等

#### 【0036】

本発明の歯科用パーニッシュ組成物中においてイオン徐放性ガラスを均一に分散させるために粘度調整材を配合することができる。粘度調整材を具体的に例示するとセルローズ誘導体、ポリアクリル酸、ビニルアルコール、キサンタンガム、シリカ、ポリアミド樹脂、ポリビニルピロリドン等が挙げられ、親水性が高くイオンの徐放を阻害しないシリカまたはポリビニルピロリドンが最も好適である。これらの粘度調整材はそれぞれ単独だけでなく、複数を組み合わせて用いることもできる。

#### 【実施例】

#### 【0037】

以下に本発明の実施例及び比較例について具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例及び比較例にて調製した歯科用パーニッシュ組成物の性能を評価する試験方法は次の通りである。

#### [各種フィラーから徐放されるイオンに基因した元素量の測定]

蒸留水100gに対してフィラーを0.1g加えて1時間攪拌後、分析用シリンジフィルター(クロマトディスク25A,ポアサイズ0.2 $\mu$ m:ジーエルサイエンス社)でろ過した溶液中に徐放した各イオンに基因する元素濃度をF1とした。また、同様に蒸留水100gに対してフィラーを0.1g加えて2時間攪拌後、同じ操作を行ってろ過した溶液中に徐放した各イオンに基因した元素濃度をF2とした。フッ素はフッ素イオン複合電極(Model 9609:オリオンリサーチ社)及びイオンメータ(Model 720A:オリオンリサーチ社)を用いてフッ化物イオンを測定し、その値を用いてフッ素元素濃度に換算した。測定時にイオン強度調整剤としてT I S A B I I I (オリオンリサーチ社製)を0.5ml添加した。検量線の作成は0.1、1、10、50(フッ素の500)ppmの標準液を用いて行った。他の元素(Na, B, Al, Sr)に関しては誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICPS-8000:島津社製)を用いて、測定により算出した。検量線の作成は0.1、1、10、50ppmの標準液を用いて行った。なお、測定元素が検量線範囲外となった場合、適宜希釈して測定を実施した。

#### 【0038】

[イオン徐放性ガラス及び各種フィラーの酸中和能の評価]

本発明に用いるイオン徐放性ガラスの酸中和能を以下の方法で評価した。pHを4.0に調整した乳酸水溶液10gに対してイオン徐放性ガラス及び各種フィラーを0.1g加え、5分間攪拌した後のpHをpHメーター(D-51：堀場製作所)を用いて測定することにより評価した。

#### 【0039】

[歯科用バーニッシュ組成物から放出されるイオンに基因した元素量の測定]

ガラス板(18mm×18mm)に直径4mmの孔を有するマスキングテープ(厚さ50μm)を貼付け、直径4mmの孔に歯科用バーニッシュ組成物を塗布し、厚さが約50μmになるよう摺り切りを行った。このガラス板試験体1を5mLの蒸留水中に浸漬し、1時間ごとにガラス板試験体1を取り出し、新たな蒸留水5mLに再び浸漬させた。この操作を合計3回、つまり0～1時間、1～2時間、2～3時間における歯科用バーニッシュ組成物から蒸留水中に放出したイオンを含む3種類の溶液を得た。それらの溶液を用いて前述の測定方法と同様に溶液中の各イオンに基因した元素量を測定した。なお、測定元素が検量線範囲外となった場合、適宜希釈して測定を実施した。

10

#### 【0040】

[歯科用バーニッシュ組成物の酸中和能の評価]

ガラス板(18mm×18mm)に直径10mmの孔を有するマスキングテープ(厚さ50μm)を貼付け、直径10mmの孔に歯科用バーニッシュ組成物を塗布し、厚さが約50μmになるよう摺り切りを行った。このガラス板試験体2を5mLの乳酸水溶液(pH4.0に調整)中に浸漬し、6時間及び24時間経過後の乳酸水溶液のpHをpHメーター(D-51：堀場製作所)を用いて測定した。

20

#### 【0041】

[歯科用バーニッシュ組成物を塗布して歯質上に形成された膜の滞留性評価]

屠殺後、抜去した牛歯下顎永久歯中切歯の歯根部を除去し、歯冠部の切断を行って牛歯細片を作製し、その牛歯細片をエポキシ樹脂にて包埋を行った。その包埋牛歯を注水下、#600番の耐水研磨紙にてエナメル質を露出させて水洗・乾燥させた。この牛エナメル質面に対してバーニッシュ組成物を塗布し、30分間37℃/湿度80%でインキュベートした。その後、この試験体を5～60℃の熱サイクル(各1分間浸漬)に1000回かけた後の牛エナメル質表面におけるバーニッシュの滞留性を評価した。

滞留性評価に関しては牛エナメル質へのバーニッシュ保持率が○：8割以上、△：3割以上8割未満、×：残存が3割未満を評価基準とした。

30

#### 【0042】

[口臭の抑制効果の評価]

実施例及び比較例の口臭の抑制効果を評価するために5名を対象に以下の試験を実施した。20歳以上の智歯を除く全28本の歯牙が健全である被験者の歯面(咬合面、頬側面及び舌側面)に対してバーニッシュ組成物を塗布し、2時間経過した後の口臭を、塗布する前の口臭と比較することにより評価を行った。口臭の比較には呼気中の硫化水素、メチルメルカプタン、ジメチルサルファイド等に由来する口腔内の硫黄化合物濃度(VSC値)の測定(XP-Breath-Tron：新コスモス電機)を行い、塗布前の呼気中のVSC(1)値と塗布後2時間経過した後の呼気中のVSC(2)値を比較した。評価の結果、口臭低減率(%)=(1-VSC(2)/VSC(1))×100を算出し、5名の平均値を表2及び3に記載した。

40

#### 【0043】

本発明の実施例及び比較例に使用した成分名およびその略号を以下に示す。

フィルム成分

ロジンA：パインクリスタル(水素添加型ロジン：荒川化学工業)

ロジンB：白菊ロジン(ロジン：荒川化学工業)

オリゴマーA：UN-9200A(分子量：15000、ウレタンメタクリレートオリゴマー、根上工業)

オリゴマーB：UN-3320HA(分子量：1500、ウレタンメタクリレートオリゴ

50

マー、根上工業)

有機溶媒

EtOH: HPLC用エタノール(ナカライテスク社)

アセトン: HPLC用アセトン(ナカライテスク社)

粘度調製材

PVP: ポリビニルピロリドン(分子量630000、東京化成工業)

【0044】

[イオン徐放性ガラス1の製造]

二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化ホウ素、フッ化ナトリウム、炭酸ストロンチウムの各種原料(ガラス組成: SiO<sub>2</sub> 23.8質量%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 16.2質量%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10.5質量%、SrO 35.6質量%、Na<sub>2</sub>O 2.3質量%、F 11.6質量%)をボールミルを用いて均一に混合し原料混合品を調製した後、その原料混合品を溶融炉中で1400にて溶融した。その融液を溶融炉から取り出し冷鋼板上、ロールまたは水中で冷却してガラスを生成した。4連式振動ミルのアルミナポット(内容積3.6リットル)中に直径6mmのアルミナ玉石4kgを投入後、上記で得たガラスを500g投入して40時間粉碎を行い、イオン徐放性ガラス1を得た。このイオン徐放性ガラス1の50%平均粒子径をレーザー回折式粒度測定機(マイクロトラックSPA:日機装社製)により測定した結果、1.2μmであった。このイオン徐放性ガラス1から放出されるイオンに基因した元素量(フッ化物イオンのみイオン量)を測定し、(1)式への適合性を確認した。その結果を表1に示した。

10

20

【0045】

[イオン徐放性ガラス2の製造]

以下に示すポリシロキサン処理及び酸性ポリマー処理を行い表面処理したイオン徐放性ガラス2を得た。

前述のイオン徐放性ガラス1を500g、シラン化合物(予めテトラメトキシシラン5g、水1000g及びエタノール100gを2時間室温で攪拌し得られたシラン化合物の低縮合物)を万能混合攪拌機に投入し、90分間攪拌混合した。その後、140にて熱処理を30時間施し、熱処理物を得た。この熱処理物をヘンシェルミキサーを用いて解砕し、ポリシロキサン被覆イオン徐放性ガラスを得た。このポリシロキサンで被覆されたイオン徐放性ガラス500gを攪拌しつつ、酸性ポリマー水溶液(ポリアクリル酸水溶液:ポリマー濃度13重量%、重量平均分子量20000;ナカライ社製)をヘンシェルミキサーを用いて噴霧した。その後、熱処理(1003時間)を施し、表面処理したイオン徐放性ガラス2を製造した。このイオン徐放性ガラス2の50%平均粒子径をレーザー回折式粒度測定機(マイクロトラックSPA:日機装社製)により測定した結果、1.3μmであった。この表面処理したイオン徐放性ガラス2から放出されるイオンに基因した元素量(フッ化物イオンのみイオン量)を測定し、(1)式への適合性を確認した。その結果を表1に示した。

30

【0046】

[イオン徐放性ガラス3の製造]

二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化ホウ素、フッ化ナトリウム、炭酸ストロンチウムの各種原料を混合後、1400にてその混合物を溶融してガラス(ガラス組成: SiO<sub>2</sub> 19.8質量%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 19.8質量%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 11.7質量%、SrO 35.0質量%、Na<sub>2</sub>O 2.3質量%、F 11.4質量%)を得た。次に生成したガラスを振動ミルを用いて10時間粉碎し、ガラス3を得た。前述のガラス3を500g、シラン化合物(予めテトラメトキシシラン10g、水1500g、エタノール100g、メタノール70g及びイソプロパノール50gを2時間室温で攪拌し得られたシラン化合物の低縮合物)を万能混合攪拌機に投入し、90分間攪拌混合した。その後、140にて熱処理を30時間施し、熱処理物を得た。この熱処理物をヘンシェルミキサーを用いて解砕し、ポリシロキサンで被覆したイオン徐放性ガラスを得た。このポリシロキサンで被覆したガラス500gを攪拌しつつ、酸性ポリマー水溶液(ポリアクリル酸水溶液:ポリマ

40

50

ー濃度 13 重量%、重量平均分子量 20000；ナカライ社製）をヘンシェルミキサーを用いて噴霧した。その後、熱処理（100 3時間）を施し、表面処理したイオン徐放性ガラス3を製造した。

この表面処理したイオン徐放性ガラス3の50%平均粒子径をレーザー回折式粒度測定機（マイクロトラックSPA：日機装社製）により測定した結果、3.1 μmであった。この表面処理したイオン徐放性ガラス3から放出されるイオンに基因した元素量（フッ化物イオンのみイオン量）を測定し、（1）式への適合性を確認した。その結果を表1に示した。

【0047】

その他のフィラーとして以下のフィラーを使用した。

SOC5：シリカフィラー（SO-C5、平均粒径 = 1.6 μm：アドマテックス社）

NaF：フッ化ナトリウム粉末（ナカライテスク社）

上記のフィラーから放出されるイオンに基因した元素量（フッ化物イオンのみイオン量）を測定し、（1）式への適合性を確認した。その結果を表1に示した。

【0048】

【表1】

表1. イオン徐放性ガラス及び各種フィラーの詳細

		イオン徐放性ガラス			非イオン徐放性フィラー		
		イオン徐放性ガラス1	イオン徐放性ガラス2	イオン徐放性ガラス3	SOC5	NaF	
元素濃度 (ppm)	F1	F	8.9	21.3	15.5	0.0	453.0
		Na	1.2	1.5	0.9	0.0	452.8
		B	2.3	2.8	1.9	0.0	0.0
		Al	0.2	0.1	0.1	0.0	0.0
	Sr	9.2	14.6	9.5	0.0	0.0	
	F2	F	12.5	32.3	22.5	0.0	453.0
		Na	1.5	2.3	1.6	0.0	452.8
		B	2.5	3.7	3.6	0.0	0.0
		Al	0.3	0.2	0.05	0.0	0.0
	Sr	9.7	21.3	12.4	0.0	0.0	
酸中和能(pH)		6.6	6.8	6.8	4.1	4.0	
F2>F1(式1)の適合		適合	適合	適合	不適合	不適合	

【0049】

pHを4.0に調整した乳酸水溶液10gに対してイオン徐放性ガラス及び各種フィラーを0.1g加え、5分間攪拌した結果、イオン徐放性ガラスはpHが6.5以上となり、酸中和能を有しているのに対して、非イオン徐放性フィラーはpHが約4とほとんど変化しておらず、酸中和能を有していないことを確認した。また、イオン徐放性ガラスから徐放される元素量（フッ化物イオンのみイオン量）は式（1）を適合し、一方、非イオン徐放性フィラーから徐放される元素量（フッ化物イオンのみイオン量）は式（1）を適合しないことを確認した。

【0050】

表2及び表3の分量に従って配合したバーニッシュ組成物の組成及び評価結果を表2及び表3に示す。なお、各バーニッシュ組成物はそれぞれの原料を容器に投入後、ターブラーミキサー（T2F：ターブラーミキサー社）にて24時間攪拌し、分散していることを確認し、試験に使用した。

【0051】

【表 2】

表 2.

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
成分 (重量%)	イオン徐放性ガラス	1	300	-	-	-	200
		2	-	300	-	300	-
		3	-	-	300	-	250
	非イオン徐放性フィラー	SQC5	-	-	-	-	-
		NaF	-	-	50	50	50
		ロジンA	400	450	350	-	250
	フィルム成分	ロジンB	-	-	-	350	-
		オリゴマーA	-	-	-	-	150
		オリゴマーB	-	-	-	-	-
	有機溶媒	EtOH	200	-	200	-	250
アセトン		-	250	-	200	-	
粘度調整材	PVP	-	-	100	100	-	
合計		1000	1000	1000	1000	1000	
元素濃度 (ppm)	0~1時間	F	3.8	2.2	6.8	6.6	4.5
		Na	2.4	2.6	5.6	4.3	3.4
		B	1.8	1.3	2.2	1.8	1.9
		Al	0.2	0.2	0.7	0.7	0.5
		Sr	3.3	5.1	5.5	4.4	4.8
	1~2時間	F	0.8	0.7	1.1	0.9	1.3
		Na	0.7	1.3	2.0	3.3	1.5
		B	0.4	0.4	0.4	0.2	0.8
		Al	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3
		Sr	1.8	1.5	2.0	1.1	2.4
	2~3時間	F	0.7	0.7	0.7	0.9	0.8
		Na	0.4	0.4	0.7	0.7	0.4
		B	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3
		Al	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3
		Sr	1.5	1.5	1.3	0.9	1.4
	酸中和能の評価		6時間経過	6.3	6.2	6.3	6.3
			24時間経過	6.7	6.7	6.8	6.6
	パーニッシュ被膜の滞留性		○	○	○	○	○
口臭低減率(%)		92	63	69	63	50	

10

【0052】

実施例 1 ~ 6 のパーニッシュ組成物は 0 ~ 1 時間のイオン徐放だけでなく、1 ~ 2 時間及び 2 ~ 3 時間においても各イオンの徐放が確認された。さらに熱サイクル 1000 回後においても良好な滞留性を示していることから長期間に渡り歯質に対してイオンが徐放されるため歯質強化、二次齲蝕抑制等が期待される。また、酸中和能の評価からパーニッシュ組成物は pH 4.0 の乳酸水溶液を 6 時間経過後には pH 6 前後、24 時間経過後には pH 6.5 前後まで中和できることから酸中和能が高いことが示唆された。口臭抑制の評価に関しては本発明のパーニッシュ組成物を歯面に塗布した場合、明らかな口臭抑制効果が認められた。

20

【0053】

【表 3】

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	
成分 (重量%)	イオン徐放性ガラス	1	-	-	-	
		2	-	-	-	
		3	-	-	-	
	非イオン徐放性フィラー	SQC5	30	-	35	-
		NaF	-	10	5	-
		ロジンA	50	-	-	40
	フィルム成分	ロジンB	-	60	-	-
		オリゴマーA	-	-	30	15
		オリゴマーB	-	-	-	-
	有機溶媒	EtOH	20	20	20	25
アセトン		-	-	-	-	
粘度調整材	PVP	-	10	10	20	
合計		100	100	100	100	
元素濃度 (ppm)	0~1時間	F	0	4.8	2.4	0
		Na	0	4.2	2	0
		B	0	0	0	0
		Al	0	0	0	0
		Sr	0	0	0	0
	1~2時間	F	0	0.2	0.2	0
		Na	0	0	0.2	0
		B	0	0	0	0
		Al	0	0	0	0
		Sr	0	0	0	0
	2~3時間	F	0	0	0	0
		Na	0	0	0	0
		B	0	0	0	0
		Al	0	0	0	0
		Sr	0	0	0	0
	酸中和能の評価		6時間経過	4.1	4	4
			24時間経過	4.1	4.1	4.1
	パーニッシュ被膜の滞留性		○	×	○	×
口臭低減率(%)		0	-1	5	3	

30

40

【0054】

一方、シリカフィラーのみをフィラー成分として配合する比較例 1 は熱サイクル後における滞留性は良好であるものの、イオン徐放が全くないことを確認した。フィラーとしてフッ化ナトリウムのみを配合する比較例 2 は 0 ~ 1 時間において完全に溶解してしまうため

50

、その後のイオン徐放性が認められなかった。さらにフッ化ナトリウムが完全に溶解してしまうため、パーニッシュ被膜の滞留性が不十分であることも同時に認められた。フィラーとしてシリカフィラー及びフッ化ナトリウムを配合したパーニッシュ組成物である比較例 3 はパーニッシュ被膜の滞留性は良好であるものの、イオン徐放が 0 ~ 1 時間のみであり、十分な歯質の耐酸性を付与できないことが示唆される。比較例 4 はフィラー成分を全く配合しないため、イオン徐放がない上にパーニッシュ被膜が脆弱であり、熱サイクル 1000 回後には全く歯質上に残存していないことを確認した。また、比較例 1 ~ 4 はいずれにおいても酸中和能の評価から全く酸中和能を有していないことが認められた。さらにイオン徐放性を有さないフィラーを配合したパーニッシュ組成物は口臭の抑制効果を有さないことを確認した。

10

## 【手続補正書】

【提出日】平成26年8月27日(2014.8.27)

## 【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

イオン徐放性ガラス (a)、フィルム成分 (b) 及び有機溶媒 (c) を含む歯科用パーニッシュ組成物であって、

イオン徐放性ガラス (a) の組成範囲は

SiO<sub>2</sub> 15 ~ 35 質量%、

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 15 ~ 30 質量%、

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5 ~ 20 質量%、

SrO<sub>2</sub> 0 ~ 45 質量%、

F 5 ~ 15 質量%、

Na<sub>2</sub>O 0 ~ 10 質量% であり、粒子径 (50%) は 0.01 ~ 100 μm の範囲であり、シラン化合物によりイオン徐放性ガラス表面を被覆した後に、酸性ポリマーにより表面処理されており、

フィルム成分 (b) がロジンまたは分子量 1000 ~ 2000 の高分子量有機化合物からなり、

有機溶媒 (c) がメタノール、エタノール、n - プロパノール、イソプロピルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、メタクリル酸メチルであることを特徴とする歯科用パーニッシュ組成物。

## 【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0053

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0053】



【表 3】

		比較例5	実施例1	実施例2	実施例3	比較例6	実施例4	
成分 (重量%)	イオン徐放性ガラス ファイラー	ファイラー-1	30.0	-	-	-	20.0	-
		ファイラー-2	-	30.0	-	30.0	-	-
		ファイラー-3	-	-	30.0	-	-	25.0
	その他のファイラー	SiO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-
		NaF	-	-	5.0	5.0	-	5.0
	フィルム形成剤	ロジンA	40.0	45.0	35.0	-	-	25.0
		ロジンB	-	-	-	35.0	-	-
		オリゴマーA	-	-	-	-	55.0	-
		オリゴマーB	-	-	-	-	-	15.0
	有機溶媒	EtOH	30.0	-	20.0	-	25.0	30.0
		アセトン	-	25.0	-	20.0	-	-
	粘着調整材	PVP	-	-	10.0	10.0	-	-
合計		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	
元素濃度 (ppm)	0～1時間	F	3.8	2.2	6.8	6.6	4.5	7.2
		Na	2.4	2.6	5.6	4.3	3.4	2.6
		B	1.8	1.3	2.2	1.8	1.9	1.8
		Al	0.2	0.2	0.7	0.7	0.5	0.9
		Sr	3.3	5.1	5.5	4.4	4.8	2.5
	1～2時間	F	0.9	0.7	1.1	0.9	1.3	1.2
		Na	0.7	1.3	2.0	3.3	1.5	2.2
		B	0.4	0.4	0.4	0.2	0.8	0.8
		Al	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.4
		Sr	1.8	1.5	2.0	1.1	2.4	2.2
	2～3時間	F	0.7	0.7	0.7	0.9	0.8	0.8
		Na	0.4	0.4	0.7	0.7	0.4	0.4
		B	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3
		Al	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3
		Sr	1.5	1.5	1.3	0.9	1.4	1.5
	酸中和能の評価	6時間経過	6.3	6.2	6.3	6.3	5.8	6.0
		24時間経過	6.7	6.7	6.8	6.6	6.4	6.5
	パーニッシュ接膜の浸透性		○	○	○	○	○	○
口臭低減率(%)		52	63	69	63	50	59	

—  
—  
—  
—

## 【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0049

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0049】

実施例 1～4、比較例 5、6 のパーニッシュ組成物は 0～1 時間のイオン徐放だけでなく、1～2 時間及び 2～3 時間においても各イオンの徐放が確認された。さらに熱サイクル 1000 回後においても良好な滞留性を示していることから長期間に渡り歯質に対してイオンが徐放されるため歯質強化、二次齲蝕抑制等が期待される。また、酸中和能の評価からパーニッシュ組成物は pH 4.0 の乳酸水溶液を 6 時間経過後には pH 6 前後、24 時間経過後には pH 6.5 前後まで中和できることから酸中和能が高いことが示唆された。口臭抑制の評価に関しては本発明のパーニッシュ組成物を歯面に塗布した場合、明らかな口臭抑制効果が認められた。

特に、イオン徐放性ガラス (a) の組成範囲が  $SiO_2$  15～35 質量%、 $Al_2O_3$  15～30 質量%、 $B_2O_3$  5～20 質量%、 $SrO$  20～45 質量%、 $F$  5～15 質量%、 $Na_2O$  0～10 質量% であって、粒子径 (50%) は 0.01～100 μm の範囲であり、シラン化合物によりイオン徐放性ガラス表面を被覆した後に、酸性ポリマーにより表面処理された実施例 1～4 について、他のイオン徐放性ガラス (比較例 5、6) に比べ、顕著の口臭低減率が向上した。