

(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2004-123684

(P2004-123684A)

(43) 公開日 平成16年4月22日(2004.4.22)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

A61K 7/16

F1

A61K 7/16

テーマコード(参考)

4C083

審査請求 未請求 請求項の数 4 書面 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2002-321787 (P2002-321787)	(71) 出願人	000006769 ライオン株式会社 東京都墨田区本所1丁目3番7号
(22) 出願日	平成14年10月1日(2002.10.1)	(72) 発明者	菅原 浩市 東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内
		(72) 発明者	目次 千鶴 東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内
		Fターム(参考)	4C083 AB102 AB171 AB172 AB242 AB282 AB441 AB442 AC122 AC132 AC302 AC482 AC662 AC782 AC862 AD042 AD072 AD272 AD302 AD352 CC41 EE37

(54) 【発明の名称】 歯磨組成物

(57) 【要約】

【課題】 歯石様の頑固な着色汚れを除去することができる歯牙美白効果に優れる歯磨組成物を提供する。

【解決手段】 ゼオライト粒子(A)と平均粒径が0.05~2mmであり、かつ平均崩壊強度が15g/個以上である顆粒(B)とを含有することを特徴とする歯磨組成物。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ゼオライト粒子 (A) と平均粒径が 0.05 ~ 2 mm であり、かつ平均崩壊強度が 15 g / 個以上である顆粒 (B) とを含有することを特徴とする歯磨組成物。

## 【請求項 2】

ゼオライト粒子 (A) が、A 型ゼオライトからなる請求項 1 記載の歯磨組成物。

## 【請求項 3】

顆粒 (B) が、シリカ系顆粒である請求項 1 又は 2 記載の歯磨組成物。

## 【請求項 4】

ゼオライト粒子が、平均粒径 0.05 ~ 2 mm であり、かつ平均崩壊強度 15 g / 個以上の顆粒状である請求項 1 乃至 3 記載の歯磨組成物。 10

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、歯石様の頑固な着色汚れを効果的に除去して、優れた歯牙美白効果を提供することができる歯磨組成物に関する。

## 【0002】

## 【従来技術】

ゼオライトは、イオン交換能や分子篩能などの特長がある水不溶性化合物であって、各種の分野で広く利用されている。口腔分野においてもゼオライトは、歯石形成予防能力があることが知られており (例えば、特許文献 1 参照)、酸処理型ゼオライトや特定金属イオン置換ゼオライトを配合した口腔用組成物などが提案されている (例えば、特許文献 2、3 参照)。一方で、崩壊性の顆粒を配合した歯磨が提案されている (特許文献 4、5、6、7 参照)。後者の顆粒配合の歯磨は、除去しやすい歯垢等の汚れを対象とするものであって、本発明の歯石様の頑固な着色汚れを対象とするものではない。又、茶渋やタバコヤニなどを除去して歯牙を白くする歯磨も従前から知られている。その方法としては、高研磨性研磨剤の使用や、ポリエチレングリコール等によるタバコヤニの溶解除去が一般的である。しかし、高研磨性研磨剤の使用は歯牙を傷つける懸念があり、又、ポリエチレングリコール等では歯石様の頑固な着色汚れの溶解除去は十分に出来ないのが現状である。このように、従来技術では、歯石様の頑固な着色汚れ除去は十分なものとはいえず、除去効果を更に向上せしめた歯磨組成物の開発が望まれている。 20 30

## 【0003】

## 【特許文献 1】

特開昭 55 - 24112 号 (第 2 頁)

## 【特許文献 2】

特開昭 63 - 146809 号 (第 1 頁)

## 【特許文献 3】

特開昭 64 - 38017 号 (第 1 頁)

## 【特許文献 4】

特開平 4 - 243815 号 (第 1 頁) 40

## 【特許文献 5】

特開平 4 - 243816 号 (第 1 頁)

## 【特許文献 6】

特開平 6 - 279247 号 (第 1 頁)

## 【特許文献 7】

特開平 10 - 316547 号 (第 1 頁)

## 【0004】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記要望に応えるものであって、歯石様の頑固な着色汚れを効果的に除去して、優れた歯牙美白効果を有する歯磨組成物を提供することを課題とするものである。 50

## 【0005】

## 【課題を解決するための手段】

本発明は、前記課題を達成するための歯磨剤を提供するものであり、そのために本発明者らが新たに見出し口腔用組成物に採用した手段は、ゼオライト粒子と特定の顆粒の両者を配合したことである。この併用配合により歯牙美白効果が相乗的に高まることを発見し、本発明をなすに至ったものである。

## 【0006】

即ち、本発明によれば、ゼオライト粒子(A)と平均粒径が0.05~2mmであり、かつ平均崩壊強度が15g/個以上である顆粒(B)とを含有することを特徴とする歯磨組成物の提供される。

10

## 【0007】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明につき詳しく説明する。

## 【0008】

本発明で用いるゼオライト粒子(A)は、 $W_m Z_n O_{2n} \cdot s H_2 O$  (WはNa、Ca、K、Ba又はSrで、ZはSi+Al (Si:Al>1、sは一定しない)で示される含水ケイ酸塩の粒子状物である。ゼオライトには、天然のものと合成のものがあり、天然のものは約40種、合成のものは200種以上が知られている。天然もの及び合成ものを例示すると、天然物としてはクリノプチロライト、モルデナイト、アナルサイム、ジャバサイト、エリオナイト、ローランタイト、フィリップタイト、フェリエライト、ワイラカイトなどがあり、合成ものとしては、A型ゼオライト(ゼオライトA)、フォージャサイト(ゼオライトX、ゼオライトY)、オフレタイト、エリオナイト、モルデナイトがある。本発明においては、これらゼオライトはいずれも使用可能であるが、天然のものは夾雑物を含み均質性に欠けるので、合成ものの方がよい。

20

## 【0009】

ゼオライト粒子は、1次粒子からなるものでも良いが、凝集した2次粒子であっても良い。又、ゼオライト粒子は、1次粒子やその凝集粒子を用いて造粒した主としてゼオライトからなる崩壊性顆粒であっても良い。

## 【0010】

ゼオライト粒子の1次粒子径の平均粒径は、効果の点で0.1~20 $\mu$ mとすることが好ましい。更に好ましくは0.5~10 $\mu$ m、特に1.0~5 $\mu$ mのものが良い。

30

## 【0011】

本発明において、より好ましい性状を有する具体的ゼオライトとしては、A型ゼオライト、3A型、4A型、X型、Y型、L型、クリノプチロライト型、モルデナイト型、アナルサイム型等が挙げられ、その中でも特に効果の点でA型ゼオライトが好ましく用いられる。A型ゼオライトは市販されており、例えばSasil (Degussa社)、トヨビルダー(東ソー(株))、シルトン(水澤化学工業(株))等がある。これらはいずれも、平均粒径0.1~20 $\mu$ mの範囲に入る1次粒子からなる。

## 【0012】

又、ゼオライト顆粒を用いる場合には、上述した1次粒子を構成要素とする平均粒径は0.05~2mm、好ましくは、0.1~1mm、更に好ましくは0.2~0.5mmの顆粒で、その平均崩壊強度が15~500g/個、更には20~200g/個、特に25~100g/個のものが歯牙美白効果向上の点で好ましい。尚、本発明で平均崩壊強度とは、サンレオメーターCR-200D(サン科学社製)により、顆粒1個を10mm/分の速度で圧縮した時に顆粒が崩壊する時の荷重を、繰り返し10回測定した時の平均値をいう。

40

## 【0013】

本発明の組成物におけるゼオライト粒子の配合量は、歯磨組成物全体の0.1~50%(質量百分率、以下同様)がよく、好ましくは0.5~20%とするのが良い。配合量が0.1%より少ないと歯牙美白効果が充分でなく、逆に50%より多いと口腔用組成物の使

50

用感が悪くなることがある。

【0014】

次に、もう一つの配合成分である顆粒(B)は、水不溶性材料を構成成分とし、顆粒の平均粒径が0.05~2mm、好ましくは、0.1~1mm、更に好ましくは0.2~0.5mmであり、これより小さいと歯牙美白効果が得られない場合があり、一方、これより大きいと使用感が悪くなる。又、顆粒の平均崩壊強度は15~500g/個、好ましくは20~200g/個、更に好ましくは25~100g/個であり、これより小さいと効果が得られない。なお、極端に平均崩壊強度が高い粒子はその形状にもよるが、粒子を配合した歯磨を使用した時に口腔粘膜を傷める可能性があるために、歯磨への配合は好ましくない。

10

【0015】

顆粒(B)を構成する原料としては水不溶性材料が用いられる。具体的には、無水ケイ酸、含水ケイ酸、ケイ酸チタニウム、ケイ酸ジルコニウム、ケイ酸アルミニウム等のシリカ系粒子や、第2リン酸カルシウム(2水和物あるいは無水物)、第1リン酸カルシウム、第3リン酸カルシウム、ピロリン酸カルシウム、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、炭酸マグネシウム、第3リン酸マグネシウム、不溶性メタリン酸ナトリウム、不溶性メタリン酸カリウム、酸化チタン等の無機粉末が好適に用いられる。他の水不溶性材料としては、結晶性セルロース等の有機粉末の造粒物や、寒天、ゼラチン、デンプン、カラギーナン、グルコマンナン、アルギン酸ナトリウム、等の天然高分子や、アクリル、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ナイロン、ポリ塩化ビニル等の合成高分子及びそれらの共重合体、ラテックスゴムの架橋等により得られた粒子、または、これらの原料を混合して得られた粒子を用いることができる。これらのうち、シリカ系粒子が、使用感、効果の面から最も好ましい。又、ナイロン粒子も好ましく用いることができる。更に顆粒(B)には、上記の水不溶性材料のほかに、一般に歯磨に使用される薬効成分、着色剤、香料成分、その他賦形剤を配合することができる。このうち、着色剤には、酸化チタン、ゲンジョウ、コンジョウ、ベンガラ、雲母チタン、レーキ色素等の水不溶性ものを好ましく配合し得る。尚、崩壊性顆粒の製造方法は、歯磨分野では周知であって、例えば、凝集沈殿法や他の造粒法(例えば、上述の水不溶性材料を無機結合剤及び/又は有機結合剤を用いて造粒する方法等)により製造することができる。

20

【0016】

本発明の組成物における顆粒(B)配合量は、歯磨組成物全体の0.05~50%、好ましくは0.5~20%とするのが良い。配合量が0.05%より少ないと効果が充分でなく、50%より多いと歯磨の使用感が悪くなる。

30

【0017】

本発明の歯磨組成物は、練、湿潤、液状、洗体の各種の剤型に調製できるが、チクソトロピー性を持った練から液状の剤型が特に好ましい。その際には口腔用組成物に通常使用されている各種の成分を配合することができ、配合することのできる他の成分としては研磨剤、粘稠剤(保湿剤)、粘結剤、界面活性剤、甘味剤、香料または防腐剤等がある。これらの他の成分は剤形によって必要とする成分及びその配合量が異なるので、その成分及び配合量の選択は従前の場合と同様に行われと共に本発明の効果を著しく妨げない範囲で行うことが必要である。

40

【0018】

その際に配合する研磨剤としては、無水ケイ酸、含水ケイ酸、ケイ酸チタニウム、ケイ酸ジルコニウム、第2リン酸カルシウム(2水和物あるいは無水物)、第1リン酸カルシウム、第3リン酸カルシウム、ピロリン酸カルシウム、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、炭酸マグネシウム、第3リン酸マグネシウム、不溶性メタリン酸ナトリウム、不溶性メタリン酸カリウム、酸化チタン、合成樹脂系研磨剤等があるが効果の面からシリカ系の研磨剤が好ましく、その配合量は代表的な剤形である練歯磨の場合には5~80重量%がよく、好ましくは10~50%がよい。

【0019】

50

粘稠剤としては、グリセリン、ソルビトール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、キシリトール、マルチトール、ラクトール等があり、粘結剤としては、カラギーナン、カルボキシメチルセルロースナトリウム、メチルセルロース、ヒドロキエチルセルロースナトリウム、アルギン酸ナトリウム、キサンタンガム、トラガントガム、カラヤガム、アラビヤガム、ローカストビーンガム、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ナトリウム、カルボキシビニルポリマー、ポリビニルピロリドン、カーボポール、シリカゲル、アルミニウムシリカゲル、ビーガム、ラボナイト等がある。

#### 【0020】

界面活性剤としては、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、非イオン性界面活性剤、両性イオン界面活性剤が配合可能であり、アニオン界面活性剤としては、ラウリル硫酸ナトリウム、ミリスチル硫酸ナトリウム、N-ラウロイルザルコシン酸ナトリウム、N-ミリスチルザルコシン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、水素添加ココナッツ脂肪酸モノグリセリドモノ硫酸ナトリウム、ラウリルスルホ酢酸ナトリウム、オレフィンスルホン酸ナトリウム、N-パルミトイルグルタルミン酸ナトリウム等のN-アシルグルタメート、N-メチル-N-アシルタウリンナトリウム等のN-アシルタウレート等があげられる。ノニオン界面活性剤としては、ショ糖脂肪酸エステル、マルトース脂肪酸エステル等のショ糖脂肪酸エステル、マルチトール脂肪酸エステル、ラク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、アルキロールアמיד、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、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油等のポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ラウリル酸モノ又はジエタノールアמיד等の脂肪酸ジエタノールアמיד、ソルビタン脂肪酸エステル、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、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステルあるいはプルロニック等があげられる。また、両性イオン界面活性剤としては、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリウムベタイン、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あるいはN-アルキル-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あげられる。これら界面活性剤は単独で使用してもよく、また2以上を併用してもよい。その配合量は組成物全体の0.001~10%がよく、好ましくは0.01~5%がよい。特に代表的組成物である歯磨組成物の場合には0.1~2重量%がよい。

#### 【0021】

甘味剤としては、サッカリンナトリウム、ステビオサイド、ステビアエキス、パラメトキシシンナミックアルデヒド、ネオヘスペリジルヒドロカルコン、ペルラルチン、グリチルリチン、ソーマチン、アスパラチルフェニルアラニンメチルエステル等がある。

#### 【0022】

香料としては、メントール、アネトール、カルボン、オイゲノール、リモネン、n-デシルアルコール、シトロネロール、-テレピネオール、シトロネリルアセテート、シネオール、リナロール、エチルリナロール、ワニリン、チモール、スペアミント油、ペパーミント油、レモン油、オレンジ油、セージ油、ローズマリー油、桂皮油、ピメント油、桂葉油、シソ油、冬緑油、丁字油あるいはユーカリ油等があげられる。

#### 【0023】

本発明の歯磨組成物には、これらの成分以外にも薬効成分あるいは有効成分として、デキストラナーゼ、アミラーゼ、プロテナーゼ、ムタナーゼ等の酵素、モノフルオロリン酸ナトリウム等のアルカリ金属モノフルオロフォスフェート、フッ化ナトリウム、フッ化第1スズ等のフッ化物、トラムキサム酸、イブシロンアミノカプロン酸、アルミニウムクロルヒドロキシアラントイン、アズレン、グリチルリチン酸塩、グリチルレチン酸、塩化ナトリウム、ビタミン類等の抗炎症剤、銅クロロフィル、グルコン酸銅、セチルピリジウムクロライド、塩化ベンザルコニウム、トリクロサン、ヒノキチオール、塩化リゾチーム等の

殺菌剤、ポリリン酸塩類等の歯石予防剤、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も配合できる。

【0024】

【発明の効果】

本発明の歯磨組成物によれば、歯石様の頑固な着色汚れを除去することができ、歯牙美白効果の点で優れている。

【0025】

【実施例】

以下に本発明の実施例を示し、本発明の優れた効果を具体的に説明するが、本発明はこの実施例により制限されるものではない。

10

【0026】

[実施例1～5、比較例1～5]

表1及び表2に示した成分組成の歯磨組成物を調製し、歯牙の着色汚れ除去効果を以下の方法により評価した。評価結果を果を表1と表2に併記した。

【0027】

<試験方法>

まず、未処置のハイドロキシアパタイトペレット表面の色を基準色として色差計で測定、その値をL0とした。このペレットを30分間、37℃で唾液に浸漬した後、イオン交換水で洗浄し、表面の水分を取り除いた。あらかじめ調製したカルシウムイオン0.74 mM、リン酸イオン2.59 mM、NaCl 50 mMを混合した再石灰化液で次に示す3種類の浸漬液を作り、先のペレットに対し0.5%アルブミン再石灰化溶液 3%日本茶 + 1%コーヒー + 1%紅茶再石灰化溶液 0.6%クエン酸鉄アンモニウム再石灰化溶液で1時間ずつ繰り返し浸漬する操作を50回繰り返し、常温で1日風乾した後、流水で洗浄し、再び風乾して完成した着色ペレット表面の色を測定、その値をL1とした。この着色ペレットの表面を調製した製剤1gのせた歯ブラシで1000回ブラッシングしたのち、流水で軽く洗浄、乾燥させ、再度、色を測定、その値をL2とし、次式により着色汚れ除去率を算出し、歯牙美白効果を評価した。

20

着色汚れ除去率(%) = [(L1 - L2) / (L1 - L0)] × 100

【0027】

【表1】

30

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	
成分 %	ゼオライトA型 (平均粒径3 $\mu$ m)	2.5	-	2.5	2.5	-	2.5
	ゼオライトX型 (平均粒径4 $\mu$ m)	-	2.5	-	-	-	-
	シリカ顆粒A (平均粒径0.25mm、 平均崩壊強度70g/個)	5.0	5.0	-	-	5.0	-
	シリカ顆粒B (平均粒径0.02mm、 平均崩壊強度70g/個)	-	-	5.0	-	-	-
	シリカ顆粒C (平均粒径0.25mm、 平均崩壊強度6g/個)	-	-	-	5.0	-	-
	研磨性シリカ (平均粒径20 $\mu$ m)	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
	70%ソルビット液	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
	プロピレングリコール	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	カルボキシメチルセルロースナトリウム	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	ピロリン酸ナトリウム	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	ラウリル硫酸ナトリウム	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	香料	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	サッカリンナトリウム	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	パラベン	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	色素(青色1号)	微量	微量	微量	微量	微量	微量
	水	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス
	計	100	100	100	100	100	100
着色汚れ除去率(%)	91.4	70.3	47.1	50.5	23.8	29.7	

10

20

【0028】

【表2】

		比較例5	実施例3	実施例4	実施例5
成分 %	ゼオライトA型 (平均粒径3 $\mu$ m)	2.5	2.5	2.5	2.5
	シリカ顆粒D (平均粒径0.24mm、 平均崩壊強度11g/個)	5.0	-	-	-
	シリカ顆粒E (平均粒径0.25mm、 平均崩壊強度19g/個)	-	5.0	-	-
	シリカ顆粒F (平均粒径0.25mm、 平均崩壊強度22g/個)	-	-	5.0	-
	シリカ顆粒G (平均粒径0.24mm、 平均崩壊強度34g/個)				5.0
	研磨性シリカ (平均粒径20 $\mu$ m)	25.0	25.0	25.0	25.0
	70%ソルビット液	40.0	40.0	40.0	40.0
	プロピレングリコール	5.0	5.0	5.0	5.0
	カルボキシメチルセルロースナトリウム	1.5	1.5	1.5	1.5
	ピロリン酸ナトリウム	2.0	2.0	2.0	2.0
	ラウリル硫酸ナトリウム	1.5	1.5	1.5	1.5
	香料	1.0	1.0	1.0	1.0
	サッカリンナトリウム	0.1	0.1	0.1	0.1
	パラベン	0.01	0.01	0.01	0.01
	色素(青色1号)	微量	微量	微量	微量
	水	バランス	バランス	バランス	バランス
	計	100	100	100	100
	着色汚れ除去率(%)		30.1	72.6	82.1

10

20

30

## 【0029】

上記結果は、ゼオライトと顆粒の両者を併用した場合の着色汚れ除去率は高く、特にA型ゼオライトの場合は着色汚れ除去率91.4%である。両者を併用し、また、平均崩壊強度が15g/個以上の場合に優れた歯牙美白効果を達成でき、相乗効果を奏することが把握できる。

## 【0030】

以下に本発明の歯磨剤の配合例を示す。いずれも着色汚れ除去率に優れていた。

## 【0031】

## [実施例6]

A型ゼオライト (平均粒径 3 $\mu\text{m}$ )	3.0	(%)	
シリカ顆粒A	2.0		
無水ケイ酸 (平均粒径 20 $\mu\text{m}$ )	20		
増粘性シリカ	2.0		
ソルビトール	30		
プロピレングリコール	3		10
カルボキシメチルセルロースナトリウム	1.5		
ラウリル硫酸ナトリウム	1.2		
フッ化ナトリウム	0.2		
ピロリン酸ナトリウム	2		
酸化チタン	0.5		
サッカリンナトリウム	0.1		
クエン酸	0.5		20
香料	1.2		
水	バランス		
計	100.0%		

着色汚れ除去率：89.1%

【0032】

## [実施例7]

X型ゼオライト (平均粒径 5 $\mu\text{m}$ )	0.5	(%)	
シリカ顆粒A	2.0		
無水ケイ酸 (平均粒径 20 $\mu\text{m}$ )	10		
増粘性シリカ	5		
ソルビトール	60		
プロピレングリコール	5		10
カルボキシメチルセルロースナトリウム	1.0		
ポリアクリル酸ナトリウム	0.5		
ラウリル硫酸ナトリウム	1.0		
ラウロイルサルコシンナトリウム	0.3		
モノフルオロリン酸ナトリウム	0.38		
フッ化ナトリウム	0.1		
ピロリン酸ナトリウム	1		20
トリポリリン酸ナトリウム	1		
サッカリンナトリウム	0.1		
パラオキシ安息香酸エステル	0.01		
香料	1.0		
水		バランス	
計	100.0%		

着色汚れ除去率：72.1%

30

【0033】

## [実施例8]

A型ゼオライト (平均粒径 2 $\mu\text{m}$ )	1.5	(%)	
ナイロン顆粒 (平均粒径 0.1 mm、平均崩壊強度 500 g/個)	2.0		
無水ケイ酸 (平均粒径 18 $\mu\text{m}$ )	25		
ソルビトール	20		
グリセリン	20		10
プロピレングリコール	2		
キサンタンガム	0.5		
ポリエチレングリコール 4000	0.5		
ポリアクリル酸ナトリウム	0.5		
ラウリル硫酸ナトリウム	0.5		
ラウロイルサルコシナトリウム	0.1		
フッ化ナトリウム	0.2		20
酸化チタン	0.1		
サッカリンナトリウム	0.05		
パラオキシ安息香酸エステル	0.2		
クエン酸	0.2		
香料	1.5		
水		バランス	
計	100.0%		30

着色汚れ除去率：81.5%

【0034】

## [実施例9]

X型ゼオライト (平均粒径 4 $\mu\text{m}$ )	5.0	(%)	
ナイロン顆粒			
(平均粒径 0.1 mm、平均崩壊強度 500 g/個)	5.0		
含水ケイ酸 (平均粒径 25 $\mu\text{m}$ )	2.5		
酸化アルミニウム (平均粒径 1 $\mu\text{m}$ )	1.0		
増粘性シリカ	3		10
ソルビトール	20		
プロピレングリコール	2		
カルボキシメチルセルロースナトリウム	1.0		
アルギン酸ナトリウム	0.5		
ポリビニルピロリドン	0.2		
ラウリル硫酸ナトリウム	1.8		
モノフルオロリン酸ナトリウム	0.76		20
ピロリン酸ナトリウム	5		
サッカリンナトリウム	0.1		
パラオキシ安息香酸エステル	0.1		
香料	0.5		
水		バランス	
計	100.0%		
着色汚れ除去率 : 75.1%			30

【0035】

## [実施例10]

A型ゼオライト (平均粒径 2 $\mu\text{m}$ )	6.0	(%)	
シリカ顆粒A	3.0		
ケイ酸ジルコニウム (平均粒径 2.2 $\mu\text{m}$ )	1.5		
酸化アルミニウム (平均粒径 1 $\mu\text{m}$ )	1.0		
ソルビトール	2.0		
グリセリン	3.0		10
プロピレングリコール	3		
カルボキシメチルセルロースナトリウム	1.5		
カラギーナン	0.5		
ポリエチレングリコール4000	1.0		
ラウリル硫酸ナトリウム	1.0		
モノフルオロリン酸ナトリウム	0.76		
サッカリンナトリウム	0.1		20
パラオキシ安息香酸エステル	0.01		
クエン酸	1.0		
香料	1.0		
水	バランス		
計	100.0%		
着色汚れ除去率 : 92.3%			
【0036】			30

## [実施例11]

A型ゼオライト (平均粒径 3 $\mu\text{m}$ )	1.0	(%)	
X型ゼオライト (平均粒径 5 $\mu\text{m}$ )	1.0		
ナイロン顆粒			
(平均粒径 0.1 mm、平均崩壊強度 500 g/個)	10.0		
ケイ酸チタニウム (平均粒径 16 $\mu\text{m}$ )	30.0		
増粘性シリカ	5		10
ソルビトール	25		
ポリエチレングリコール 400	5		
キサントガム	1.0		
アルギン酸ナトリウム	0.5		
ポリビニルピロリドン	0.1		
ラウリル硫酸ナトリウム	1.5		
モノフルオロリン酸ナトリウム	0.38		20
トリポリリン酸ナトリウム	2		
パラオキシ安息香酸エステル	0.1		
香料	1.0		
水	バランス		
計	100.0%		
着色汚れ除去率 : 88.6%			
【0037】			30

## [実施例12]

顆粒状A型ゼオライト (平均粒径0.3mm、平均崩壊強度25g/個、1次粒子平均粒径3 $\mu$ m)	2.0	(%)	
シリカ顆粒A	2.0		
ナイロン顆粒 (平均粒径0.1mm、平均崩壊強度500g/個)	2.0		
含水ケイ酸 (平均粒径25 $\mu$ m)	20.0		10
ケイ酸ジルコニウム (平均粒径22 $\mu$ m)	2.0		
ソルビトール	25		
グリセリン	10		
ポリエチレングリコール	3.0		
キサントガム	1.0		
ポリアクリル酸ナトリウム	0.5		
ポリエチレングリコール4000	0.5		20
ラウリル硫酸ナトリウム	1.1		
ラウロイルサルコシンナトリウム	0.2		
酸化チタン	0.5		
サッカリンナトリウム	0.05		
香料	1.2		
水	バランス		
計	100.0%		30

着色汚れ除去率：92.1%