



N° 884.181

Classif. Internat.: A 61 K

Mis en lecture le: 03 -11- 1980

Le Ministre des Affaires Économiques,

*Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;**Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle;**Vu le procès-verbal dressé le 4 juillet 1980 à 14 h. 50**au Service de la Propriété industrielle;*

ARRÊTE :

Article 1. — Il est délivré à la Sté dite : COLGATE-PALMOLIVE COMPANY,
300 Park Avenue, New York, N.Y. (Etats-Unis d'Amérique)

repr. par les Bureaux Vander Haeghen à Bruxelles,

un brevet d'invention pour: Dentifrice de viscosité élevée,

qu'elle déclare avoir fait l'objet de demandes de brevet
déposées aux Etats-Unis d'Amérique le 5 juillet 1979,
n° 54.779 et le 25 mars 1980, n° 133.706 au nom de
R.C. Pierce dont elle est l'ayant cause.

Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et
périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit
de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention
(mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui
de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 31 juillet 1980

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE:

Le Directeur

L. SALPÊTEUR

884 181

U.S. 54.779 & 133.706
B. 73 852 DS

DESCRIPTION

jointe à une demande de

BREVET BELGE

déposée par la société dite:

COLGATE-PALMOLIVE COMPANY

ayant pour objet: Dentifrice de viscosité élevée

Qualification proposée: BREVET D'INVENTION

Priorité de deux demandes de brevet déposées aux Etats-Unis d'Amérique le 5 juillet 1979 sous le n° 54.779 et le 25 mars 1980 sous le n° 133.706, toutes deux au nom de Robert C. PIERCE

L'invention concerne un dentifrice présentant une certaine propriété rhéologique souhaitable, à savoir une viscosité élevée.

Il est important pour un dentifrice, se présentant sous forme de pâte ou de gel, d'avoir une viscosité élevée de telle sorte
5 que ledit dentifrice ne soit pas liquide ou susceptible de s'écouler. Bien entendu, sa viscosité ne doit pas être trop élevée de façon à ce qu'il puisse être extrudé d'un tube de pâte dentifrice. On considère qu'une viscosité d'environ 50 000 à 420 000 cP, par exemple d'environ 60 000 à 240 000 cP, représente une viscosité élevée souhaitable
10 pour une pâte dentifrice (viscosité mesurée à l'aide d'un viscosimètre Brookfield modèle RBF, à 22° C, avec un axe n° 7 tournant à 10 tours/min).

Les dentifrices sont généralement préparés sous forme de pâtes dentifrices en utilisant une phase liquide contenant de l'eau
15 et un agent d'humectage comme la glycérine, le sorbitol, le polyéthylène-glycol 400 et analogues, et en la mélangeant avec une phase solide contenant un agent de gélification telle que la carboxyméthylcellulose-sodium, la mousses d'Irlande (carragheen), la gomme adragante et analogues, en des proportions permettant d'obtenir la consistance d'une crème ou d'un gel, en particulier d'une viscosité d'environ 60 000 à 240 000 cP. Bien que l'utilisation d'un agent d'humectage dans les formulations de l'art antérieur ait pu être considérée comme non nécessaire, son absence entraînerait, de manière caractéristique, un séchage rapide du produit.

25 L'un des avantages du dentifrice de la présente invention, qui présente la viscosité souhaitable (par exemple environ 50 000 à 420 000 cP), consiste en ce que l'agent gélifiant ou liant est un polyélectrolyte anionique constitué par un acide carboxylique polymère (homopolymère ou copolymère), cet agent conférant au dentifrice les propriétés d'humectage souhaitées.
30

Dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 429 963 (Shedlovsky) de Colgate Palmolive Company, on décrit des préparations dentaires qui contiennent, en tant qu'agents anti-tartre, des polyélectrolytes polymères parmi lesquels l'acide polyacrylique
35 que et les polyacrylates. Ce brevet indique aussi que certains des polyélectrolytes décrits peuvent conférer des propriétés gélifiantes. Cependant, ces polyélectrolytes sont différents des polyélectrolytes définis par l'invention, ces derniers conférant en

outre un effet d'humidification. Des remarques similaires s'appliquent aussi aux composés polyacryliques pour dentifrices qui sont décrits par exemple dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique N° 2 798 053 (Brown), N° 2 975 102 (Matsumura et al), N° 2 980 655 5 (Glass et al), N° 3 574 822 (Shepard et al), N° 3 904 747 (Cordon et al), N° 3 914 405 (Shepard et al), N° 3 934 001 (Watson) et N° 4 003 971 (Mannara).

Conformément à un aspect de l'invention, celle-ci concerne un dentifrice comprenant, en tant qu'agent gélifiant conférant 10 en outre des propriétés d'humidification audit dentifrice, un polyélectrolyte anionique absorbant l'eau et constitué par un polymère dont la surface est traitée superficiellement avec au moins un cation métallique polyvalent et dont les dimensions de particules sont telles qu'au moins 90 % dudit polymère est constitué de parti- 15 cules inférieures à 500 micromètres, environ 99 % de particules étant plus grandes que 2 micromètres.

Ce polyélectrolyte anionique à l'état de polymère est du type décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 4 043 052 (Ganslaw et al). Comme spécifié dans le présent mémoire, il existe 20 trois catégories de substances absorbant l'eau : les composés solubles dans l'eau, les composés insolubles dans l'eau et réticulés par des liaisons covalentes et les composés insolubles dans l'eau qui sont complexés par voie ionique.

Les composés absorbants de la première catégorie (solu- 25 bles dans l'eau) sont des polyélectrolytes comprenant des polymères naturels ou des polymères synthétiques caractérisés par une solubilité importante en milieu aqueux et par la présence de groupes anioniques (de préférence des groupes carboxyle, sulfonate, sulfate ou phosphate). Les polymères naturels que l'on préfère sont les déri- 30 vés anioniques de l'amidon, de la cellulose, tandis que les polymères synthétiques préférés sont les homopolymères ou copolymères d'acides carboxyliques, ces polymères contenant au moins 20 moles d'unités d'acide carboxylique, par exemple l'acide polyacrylique.

Comme exemples de polyélectrolytes contenant des unités 35 acide carboxylique, on peut citer les copolymères synthétiques formés par les monomères éthyléniquement insaturés et les acides carboxyliques mono-éthyléniquement insaturés ou leurs sels partiellement neutralisés. Les acides carboxyliques alpha, bêta-mono-insaturés

préférés comprennent par exemple l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'anhydride maléique, des acides itaconiques, l'anhydride itaconique, l'acide fumarique, les hémiesters ou hémiamides des acides maléique, fumarique et itaconique, 5 l'acide crotonique, etc. Les monomères alpha, bêta-éthyléniquement insaturés préférés comprennent par exemple l'acrylamide ou le méthacrylamide et leurs dérivés N-alkylés et N,N-dialkylés dont les groupes alkyle contiennent 1 à 18 atomes de carbone, les acrylates et méthacrylates d'alkyle dont les groupes alkyle contiennent 1 à 10 18 atomes de carbone, les esters vinyliques, les composés aromatiques vinyliques, les diènes, etc.

On peut aussi utiliser les homopolymères des acides carboxyliques monoéthyléniquement insaturés ou les mélanges de ces monomères, par exemple les homopolymères de l'acide acrylique, les 15 homopolymères de l'acide méthacrylique et les copolymères acide acrylique/acide méthacrylique.

Comme exemples de polyélectrolytes contenant un groupe sulfonique, on peut citer les homopolymères des acides sulfoniques monoéthyléniquement insaturés (ou leurs sels) et les copolymères 20 qu'ils forment avec les monomères éthyléniquement insaturés précités. Des monomères convenables contenant un groupe sulfate prennent les acides sulfoniques aromatiques (comme les acides styrène-sulfoniques, l'acide 2-vinyl-3-bromobenzènesulfonique, l'acide 2-vinyl-4-éthylbenzènesulfonique, les acides 2-alkyl- 25 benzènesulfoniques, l'acide vinylphénylméthanesulfonique et l'acide 1-sulfo-3-vinylphénylméthanesulfonique), les acides sulfoniques hétérocycliques (comme le 2-sulfo-4-vinylfuranne et le 2-sulfo-5-allylfurane), les acides sulfoniques aliphatiques (comme l'acide éthylènesulfonique et l'acide 1-phényléthylènesulfonique), les 30 acides sulfoniques contenant plus d'un radical acide (comme l'acide alpha-sulfoacrylique et l'acide alpha-sulfoéthylènesulfonique) et les dérivés d'acides sulfoniques hydrolysables en la forme acide correspondante (comme les composés des acides alcénysulfoniques et les sulfoalkylacrylates).

35 Les polyélectrolytes contenant un groupe sulfate sont par exemple ceux formés en faisant réagir les homopolymères et des copolymères contenant des groupes hydroxy ou une insaturation résiduelle avec l'anhydride sulfurique ou l'acide sulfurique, en

particulier l'alcool polyvinylique sulfaté, l'acrylate d'hydroxyéthyle sulfaté et le méthacrylate d'hydroxypropyle sulfaté. Comme exemples de polyélectrolytes contenant un groupe de phosphata, on peut citer les homopolymères et copolymères des monomères éthyléniquement insaturés contenant un groupement acide phosphonique, comme le phosphate de méthacryloxy-éthyle.

Les polyélectrolytes constitués par des polymères naturels et leurs dérivés sont par exemple les dérivés carboxylés, sulfonés, sulfatés et phosphatés de la cellulose et de l'amidon, comme la carboxyméthylcellulose et le carboxyméthylamidon. Les polyélectrolytes anioniques se trouvant dans la nature, comme les alginates, la carraghénine, les protéines (telles que la gélatine, la caséine et la protéine du soja), la gomme arabique, l'algine, la gomme chati sont également utiles.

Les polymères formant polyélectrolytes peuvent être préparés par les techniques usuelles de polymérisation, comme les techniques de polymérisation en solution, en émulsion, en suspension et par précipitation. Bien que ces polymères soient de préférence préparés en faisant appel à un mécanisme de polymérisation radicalaire, on peut utiliser d'autres mécanismes de polymérisation comme les mécanismes anionique et cationique. Le polyélectrolyte a en général un poids moléculaire de 10 000 à 10 000 000.

Le composé absorbant de la seconde catégorie (insoluble dans l'eau et réticulé par des liaisons covalentes) peut être préparé à partir de polyélectrolytes anioniques de la première catégorie qui ont été réticulés par des liaisons covalentes pour les rendre insolubles dans l'eau, mais susceptibles cependant de gonfler dans l'eau.

Des composés typiquement polyfonctionnels, comme le divinylbenzène, sont copolymérisés avec le monomère, formant polyélectrolyte, du prépolymère de façon à s'incorporer dans plusieurs chaînes de polymères formant des polyélectrolytes ou à se lier aux groupes fonctionnels dépendants disponibles d'une pluralité de chaînes polymères. On peut utiliser des techniques classiques de polymérisation comme celles où la polymérisation est amorcée par des radiations ultraviolettes ou par d'autres radiations. Comme exemples de composés polyfonctionnels convenables, on peut citer les composés divinyliques (comme le divinylbenzène,

le diéther divinylque du diéthylène-glycol, le divinyl-diphénylsilane et la divinylsulfone), les composés allyliques (comme le cyanurate de triallyle, l'éther diallylique du triméthylolpropane, le méthacrylate d'allyle, l'acrylate d'allyle, le crotonate
 5 d'allyle, le phtalate de diallyle, le succinate de diallyle et le diallylsaccharose), les acrylates et méthacrylates polyfonctionnels (comme le diacrylate de tétraéthylène-glycol, le diméthacrylate de triéthylène-glycol, le tétraacrylate de pentaérythritol, le diméthacrylate d'éthylidène et le triméthacrylate de triméthylol-
 10 propane) et les acrylamides et méthacrylamides polyfonctionnels (comme le N, N'-méthylène-bis-acrylamide et le N, N'-méthylène-bis-méthacrylamide, etc).

Un composé absorbant de cette seconde catégorie (tout comme un composé de la troisième catégorie décrite ci-après) est
 15 défini comme donnant un produit aggloméré gélatineux constitué de particules gonflées de liquide en présence d'une certaine quantité d'exsudat du corps, comme susceptible d'absorber au moins environ quinze fois son poids dans ledit exsudat du corps et comme capable de retenir l'exsudat absorbé lorsque ledit produit aggloméré est
 20 soumis à une pression suffisante pour provoquer sa déformation.

Les composés absorbants de la troisième catégorie (insolubles dans l'eau et complexés par voie ionique) peuvent être préparés à partir de polyélectrolytes anioniques de la première catégorie que l'on a complexés par voie ionique pour les rendre insolu-
 25 bles dans l'eau et cependant gonflables dans celle-ci. Un cation métallique polyvalent est utilisé pour complexer le polyélectrolyte afin de rendre le polymère composite global pratiquement insoluble, mais cependant apte à un gonflement important, en milieu aqueux. Les cations ont une valence d'au moins trois et sont des cations
 30 de métaux appartenant aux groupes ci-après de la Classification périodique des éléments : IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIII, IIIA, IVA, VA, VIA. Les métaux préférés sont acceptables par voie orale, comme l'aluminium, le zirconium et le fer. L'aluminium constitue un métal tout particulièrement apprécié.

35 Le composé métallique utilisé pour apporter le cation peut être ajouté avant polymérisation des monomères du polyélectrolyte, ou pendant la polymérisation, ou être ajouté ultérieurement à une solution de polyélectrolyte polymérisée, avec pour sau-

la condition que le polyélectrolyte soit au moins ionisable ou soluble dans le système. Le métal polyvalent peut être ajouté au composé absorbant au moyen d'un sel basique, acide ou neutre, d'un hydroxyde, d'un oxyde, ou d'un autre composé ou complexe qui présente au moins une solubilité limitée dans l'eau ou dans un solvant organique dans lesquels le polyélectrolyte et ses monomères constitutifs sont aussi solubles au moment de l'introduction du cation.

Comme exemples de sels minéraux, on peut citer les
 10 chlorures, les nitrates, les sulfates, les borates, les bromures, les iodures, les fluorures, les nitrures, les perchlorates, les phosphates et les sulfures, comme le chlorure d'aluminium, le sulfate d'aluminium, le sulfate ferrique, le nitrate ferrique et le chlorure de zirconium. Les sels organiques sont par exemple
 15 des sels d'acides carboxyliques comme les carbonates, les formiates, les acétates, les butyrates, les hexanoates, les adipates, les citrates, les lactates, les oxalates, les oléates, les propionates, les salicylates, les glycinates ou glycocollates, les glycolates et les tartrates, notamment la formoacétate d'alumi-
 20 nium, l'acétate basique d'aluminium, le citrate d'aluminium, le diformiate d'aluminium, le triformiate d'aluminium, l'acétate ferrique, l'octoate d'aluminium, l'oléate ferrique, le lactate de zirconium et l'acétate de zirconium.

Les complexes que forment ces métaux avec l'ammoniac et
 25 les amines sont particulièrement utiles en particulier ceux où la coordination se fait à l'aide d'ammoniac. Les amines susceptibles de former de tels complexes comprennent la morpholine, la monoéthanolamine, le diéthylaminoéthanol et l'éthylènediamine. Parmi ces complexes d'amines, on peut citer le carbonate de zirconyle ammonié, le
 30 glycinat de zirconyle ammonié et le chélate de zirconium ammonié de l'acide nitrilotriacétique. On peut aussi utiliser des complexes de métaux polyvalents (sels) d'acide organiques susceptibles d'être solubilisés dans un intervalle de pH alcalins. Des anions tels que les anions acétate, glutamate, formiate, carbonate, salicylate,
 35 glycolate, octoate, benzoate, gluconate, oxalate et lactate sont satisfaisants. Les chélates de métaux polyvalents dans lesquels le ligand est un amino-acide bidenté, comme la glycine ou l'alanine, sont particulièrement utiles.

D'autres composés organiques contenant des métaux polyvalents sont aussi utiles, par exemple les alcoxydes de métaux, les métaux-alkyle et les acétylacétonates, notamment l'isopropoxyde d'aluminium, l'acétylacétonate d'aluminium, l'éthoxyde de zirconium et le triéthylaluminium.

Les cations d'un ou plusieurs de ces métaux sont présents dans le composé absorbant à raison de 0,01 - 5,0 milliéquivalents de cation par gramme de polyélectrolyte et de préférence à raison de 0,1 à 1,0 milliéquivalent de cation par gramme de polyélectrolyte. Des concentrations plus faibles en cation ne rendent pas le composé polymère insoluble dans l'eau, tandis que des concentrations plus élevées en cation rendent ledit composé polymère non seulement insoluble dans l'eau, mais aussi non susceptible de gonflement.

15 Au sein de l'intervalle précité, les plus faibles concentrations en cation sont particulièrement efficaces lorsque le polyélectrolyte présente un poids moléculaire relativement élevé. Indépendamment du pH, les teneurs plus élevées en cation, dans l'intervalle précité, contribuent à la permanence du gel formé
20 par exposition du complexe séché à l'action du fluide à absorber. En général, on a trouvé que la concentration optimale en cation variait avec les dimensions du cation.

Il sera facilement admis par les techniciens familiers avec l'art de la formation des complexes, que les liaisons ioniques
25 disponibles d'un cation polyvalent donné ne seront pas toutes nécessairement associées à différentes chaînes polymères de polyélectrolytes, en particulier dans le cas des cations, comme le zirconium, ayant des états de valence ou d'oxydation supérieurs à 3, et la formation de sels internes (c'est-à-dire la liaison d'un
30 unique cation exclusivement à une chaîne polymère unique ou à un nombre de chaînes polymères inférieur à la valence), aura lieu jusqu'à un certain degré dépendant des caractéristiques géométriques, dans l'espace, des réactifs impliqués, des concentrations relatives, etc.

35 Le pouvoir absorbant du composé est amélioré lorsque le polyélectrolyte est présent à des niveaux de poids moléculaire plus élevés dans l'intervalle précité allant de 10 000 à 10 000 000. En conséquence, divers monomères bifonctionnels, tels que le méthac-

crylate d'allyle, peuvent être utilisés pour allonger la chaîne du polyélectrolyte avant de mettre ce dernier en présence du cation. La quantité d'agent d'allongement de la chaîne qui est utilisée ne doit bien entendu pas rendre le polyélectrolyte soluble dans les 5 milieux aqueux. L'accroissement de la longueur de chaîne du polyélectrolyte permet d'utiliser de plus faibles concentrations en cation puisqu'il y a moins de chaînes polymères à complexer.

Le pouvoir absorbant de la composition est aussi amélioré lorsque le polyélectrolyte a jusqu'à environ 95 %, de préférence 10 40 - 85 %, de ces groupes anioniques neutralisés par une base convenable comme un hydroxyde de métal alcalin, une amine primaire, secondaire ou tertiaire, etc. La neutralisation agit en déroulant et en redressant les chaînes polymères dans les fluides aqueux de sorte que le complexe final est davantage susceptible de gonflement 15 en présence de tels fluides.

Les polyélectrolytes doivent être notablement solubles dans l'eau à des pH compris entre 2,0 et 8,5 afin de pouvoir se lier au métal qui les complexe et former ainsi le complexe absorbant souhaité, insoluble dans l'eau. Cependant, la réversibilité 20 de la complexation ionique (par opposition à la liaison covalente) est bien connue en chimie: dès que le pH du complexe est élevé au-dessus d'une certaine valeur (c'est-à-dire du pH de réversibilité), la complexe se dégrade en redonnant le polyélectrolyte non absorbant, soluble dans l'eau. L'intensité du caractère acide du poly- 25 électrolyte, qui est un acide, exerce un effet marqué sur le pH de réversibilité. Plus l'acide est fort (c'est-à-dire plus le pH de dissociation est faible), plus le pH de réversibilité est faible. Par exemple, le pH de réversibilité de l'acide polyacrylique, qui est un acide polymère faible, est de 8,5 - 9,0, tandis que l'acide 30 styrènesulfonique, qui est un acide polymère très fort, présente un pH de réversibilité d'environ 3,5 - 5,0.

Le composé absorbant préféré est un complexe de l'acide polyacrylique avec le cation aluminium. Le cation aluminium est avantageusement ajouté (sous forme d'acétate d'aluminium) pendant 35 la polymérisation, par précipitation, de l'acide acrylique au moyen d'un catalyseur à radicaux libres, pour donner environ 0,3 milliéquivalent d'aluminium par gramme de polymère, conformément à la formulation suivante :

<u>PARTIES EN POIDS</u>	<u>INGREDIENTS</u>
73,07	acrylate de potassium
27,74	acide acrylique
0,19	méthacrylate d'allyle
5 1,49	acétate basique d'aluminium

Aussi bien dans le cas de la seconde catégorie de composés absorbants que dans le cas de la troisième catégorie (composés insolubles dans l'eau), la formation d'un réseau faible à modéré de liaisons entre les chaînes polymères--en l'occurrence de liaisons covalentes dans le premier cas et de liaisons ioniques dans le second cas-- rend le composé insoluble dans l'eau, mais capable d'y gonfler . Le composé absorbant sec se transforme, en présence d'une certaine quantité d'exsudat du corps ou autre substance contenant de l'eau, en un produit aggloméré gélatineux constitué de particules gonflées de liquide. Ce composé est capable d'adsorber au moins 15 fois son poids d'exsudat du corps et, en général, au moins 40 fois son poids. De plus, ce composé est capable de retenir l'exsudat absorbé même lorsqu'il est soumis à une pression suffisante pour déformer le produit aggloméré, en général jusqu'à des pressions d'environ 17 KPa.

Les cations de métaux polyvalents utiles dans la présente invention ont de préférence une valence d'au moins trois et ils sont de préférence constitués par l'aluminium, le zirconium et le fer. L'aluminium est tout particulièrement apprécié.

La composé de métal polyvalent fournissant le cation métallique polyvalent peut être ajouté au milieu dispersant avant, en même temps que, ou après le composé absorbant. La seule condition concernant la sélection du composé de métal polyvalent consiste en ce qu'il doit être au moins ionisable ou soluble dans ledit milieu dispersant. Ainsi, les cations du métal polyvalent peuvent être ajoutés au milieu dispersant sous la forme d'un sel basique, acide ou neutre, d'un hydroxyde, d'un oxyde ou d'un autre composé ou complexe qui présente au moins une solubilité limitée dans le milieu dispersant.

Comme exemples de sels minéraux convenables, on peut citer les chlorures, les nitrates, les sulfates, les borates, les bromures, les iodures, les fluorures, les nitrures, les perchlorates,

- 10 -

les phosphates et les sulfures, comme le chlorure d'aluminium, le sulfate d'aluminium, le sulfate ferrique, le nitrate ferrique et le chlorure de zirconium. Les sels organiques qui conviennent comprennent par exemple les sels des acides carboxyliques tels que les carbonates, les formiates, les acétates, les butyrates, les hexanoates, les adipates, les citrates, les lactates, les oxalates, les oléates, les propionates, les salicylates, les glycinates, les glycolates et les tartrates, et notamment l'acétate de zinc, le formoacétate d'aluminium, l'acétate basique d'aluminium, le citrate d'aluminium, le diformiate d'aluminium, le triformiate d'aluminium, l'acétate ferrique, l'octoate d'aluminium, le lactate de zirconium et l'acétate de zirconium. L'acétate basique d'aluminium constitue le sel organique préféré.

Les complexes que ces métaux forment avec l'ammoniac et les amines (en particulier ceux où la coordination s'effectue à l'aide d'ammoniac) sont particulièrement utiles. Les amines intervenant dans cette complexation comprennent la morpholine, la monoéthanolamine, le diéthylaminoéthanol et l'éthylènediamine. Les complexes aminés ainsi obtenus comprennent par exemple le carbonate de zirconyle ammonié, le glycinate de zirconyle ammonié et le chélate de zirconium ammonié de l'acide nitrilotriacétique. On peut aussi utiliser les complexes de métaux polyvalents (sels) ou les acides organiques qui peuvent être solubilisés dans le milieu dispersant. Les anions tels que les anions acétate, glutamate, formiate, carbonate, salicylate, glycolate, octoate, benzoate, gluconate, oxalate et lactate sont satisfaisants. Les chélates de métaux polyvalents dans lesquels le ligand est un amino-acide bidenté, comme la glycine ou l'alanine, sont particulièrement utiles.

D'autres composés organiques contenant des métaux polyvalents sont aussi utiles, par exemple les alcoxydes métalliques, les métaux-alkyle et les acétylacétonates, comme l'isopropoxyde d'aluminium, l'acétylacétonate d'aluminium, l'éthoxyde de zirconium et le triéthylaluminium.

Les cations d'un ou plusieurs de ces métaux sont utilisés à raison de 0,05 à 10,0 milliéquivalents de cation par gramme de composé absorbant (sur sec) et de préférence de 0,1 à 2,0 milliéquivalents de cation par gramme. En général, plus les dimensions de particules du composé absorbant sec sont faibles, plus la quan-

- 11 -

tité de cation à utiliser doit être importante.

Les polyélectrolytes anioniques les plus appréciés sont les polyacrylates traités superficiellement ou dans lesquels on réalise des liaisons transversales au moyen d'aluminium, en particulier ceux disponibles auprès de la National Starch and Chemical Corporation of Bridgewater, New Jersey, États-Unis d'Amérique, sous la dénomination commerciale "Permasorb". Ceux de ces polyacrylates dont les dimensions de particules sont inférieures à 590 micromètres, environ 99 % des particules étant plus grosses que 2 micromètres, sont efficaces comme agents de gélification conférant des propriétés humectantes importantes à un dentifrice. De préférence, les dimensions des particules sont sensiblement entre environ 74 micromètres et environ 15 micromètres, de façon à conférer au dentifrice une consistance crémeuse optimale tout en permettant un mouillage facile dudit dentifrice.

On donne ci-après une répartition préférée des dimensions de particules d'un polyacrylate conforme à l'invention :

TABLEAU 1

DIMENSIONS DES PARTICULES EN MICROMETRES	POURCENTAGE PONDERAL RETENU SUR LE TAMIS
> 149	0,0716
74 à 149	0,329
44 à 74	1,25
< 44	98,35

La dimension moyenne est d'environ 30 micromètres.

L'agent de gélification peut constituer environ 0,5 - 20 % en poids du dentifrice, de préférence environ 0,5 - 3 %. En général, le polyélectrolyte absorbant l'eau qu'est le polymère est le seul agent de gélification. Cependant, si on le désire, on peut modifier les propriétés rhéologiques du dentifrice en incluant une faible proportion, par exemple jusqu'à environ la moitié de la quantité de l'électrolyte, d'un agent de gélification additionnel comme la carboxyméthylcellulose-sodium, la mousse d'Irlande, la gomme adragante et analogues.

On donne ci-après la répartition des dimensions de particules de polyélectrolytes anioniques caractéristiques :

- 12 -

TABLEAU 2

DIMENSIONS DES PARTICULES EN MICROMETRES		POURCENTAGE PONDERAL RETENU SUR LE TAMIS		
		"PERMASORB 30"	"PERMASORB 10"	"PERMASORB 10" (en dessous de 74 micro- mètres)
5	> 590	2,6	10,1	0
10	420 à 590	37,0	29,8	0
	250 à 420	51,9	46,7	0
	149 à 250	6,3	10,6	0,0716
	74 à 149	1,1	1,8	0,329
	44 à 74	1,1	1,0	1,25
15	< 44	-	-	98,35

Dimension moyenne des particules du "PERMASORB 10" (en dessous de 74 micromètres) : 30 micromètres.

Analyse granulométrique du "PERMASORB" en aérosol :

DIMENSIONS DES PARTICULES 20 EN MICROMETRES		POURCENTAGE PONDERAL RETENU SUR LE TAMIS
	> 30	1,0
	20,0 à 30,0	1,0
	15,0 à 20,0	6,0
	10,0 à 15,0	34,0
25	8,0 à 10,0	20,0
	6,0 à 8,0	17,0
	4,0 à 6,0	13,0
	2,0 à 4,0	7,0
	2,0	1,0

30 Dimension moyenne des particules : 9,5 micromètres.

Le produit préféré est le "Permasorb 10" (en dessous de 74 micromètres).

La phase liquide du dentifrice peut être l'eau, en une quantité allant jusqu'à environ 89,5 % en poids. Si l'on désire modifier les propriétés rhéologiques du dentifrice, on peut ajouter un agent d'humectage pour produire un effet d'humidification

s'ajoutant à celui dû au polyélectrolyte anionique. Un tel agent d'humectage peut être la glycérine, le sorbitol, le polyéthylène-glycol 400 et analogues, cet ingrédient pouvant être présent en une quantité allant jusqu'à environ 20 % en poids du dentifrice.

- 5 Bien qu'un tel agent d'humectage puisse être absent, il est de préférence présent en une quantité représentant environ 2 à 10 % en poids du dentifrice. L'agent d'humectage préféré est la glycérine.

- Un agent de polissage (ou agent abrasif) normalement in-
10 soluble dans l'eau et acceptable du point de vue dentaire est dispersé dans le véhicule du dentifrice. Les agents de polissage sont des ingrédients particulièrement importants dans les dentifrices, puisqu'ils jouent un rôle important de nettoyage mécanique. Les agents de polissage sont habituellement des substances pulvé-
15 rulentes finiment divisées, insolubles dans l'eau, de dimensions de particules telles qu'elles passent à travers un tamis à ouvertures de 105 micromètres. De préférence, les dimensions de particules de ces agents sont comprises entre 1 et 40 micromètres, et mieux encore entre 2 et 20 micromètres, la répartition des dimen-
20 sions de particules dans cet intervalle étant normale.

- Parmi les agents de polissage qui peuvent être utilisés dans la préparation des dentifrices, on peut citer la phosphate dicalcique, le phosphate tricalcique, le métaphosphate de sodium insoluble, la silice cristalline, la silice colloïdale, les alumino-
25 silicates complexes, l'hydroxyde d'aluminium (y compris le trihydrate d'alpha-alumine), le phosphate de magnésium, le carbonate de magnésium, le carbonate de calcium, le pyrophosphate de calcium, la bentonite, le talc, le silicate de calcium, l'aluminate de calcium, l'oxyde d'aluminium, le silicate d'aluminium et les
30 xérogels de silice. Bien entendu, la liste ci-dessus d'agents de polissage ainsi que les listes des autres constituants de la composition dentifrice mentionnés dans le présent mémoire ne sont pas données à titre limitatif. Par conséquent, pour toutes les substances de ce type, on peut faire référence à un manuel usuel tel que
35 "Cosmetics Science and Technology" de Sagarin, 2ème édition, 1963, édité par Interscience Publishers, Inc.

La teneur du dentifrice final en agent de polissage est variable ; par exemple, pour la fabrication de pâtes dentifrices extrudables conservant leur forme et acceptables industriellement,

l'agent de polissage, par exemple le phosphate dicalcique, représente habituellement 20 à 75 %. Les proportions préférées pour de tels constituants sont de 40 à 60 %.

Les compositions dentifrices peuvent comprendre tout agent tensioactif ou substance détergente convenable. De telles substances, qui sont compatibles, sont souhaitables pour conférer des propriétés détergentes, moussantes et antibactériennes additionnelles en fonction du type spécifique de substance tensioactive et elles sont choisies d'une manière similaire. Ces détergents sont habituellement des composés solubles dans l'eau et ils peuvent être de structure anionique, non ionique ou cationique. On préfère habituellement utiliser des détergents organiques solubles dans l'eau, de type synthétique, c'est-à-dire qui ne sont pas des savons. Les substances détergentes convenables sont connues et comprennent par exemple les sels solubles dans l'eau que sont les monosulfates-monoglycérides des acides gras supérieurs, les (alkyl supérieur) sulfates comme le laurylsulfate de sodium, les alkylaryl-sulfonates (par exemple le docécylbenzènesulfonate de sodium, les esters d'acides gras du 1,2-dihydroxypropanesulfonate) et analogues.

Les diverses substances tensioactives peuvent être utilisées en toute quantité convenable, généralement environ 0,05 à 10 % en poids, de préférence environ 0,5 à 5 % en poids, par rapport à la composition dentifrice.

Selon un autre mode de réalisation, on utilise les acylamides aliphatiques d'acides carboxyliques aliphatiques inférieurs tels que les amides dont le radical acyle comporte 12 à 16 atomes de carbone. La portion amino-acide dérive généralement des monoamino-acides carboxyliques aliphatiques saturés inférieurs ayant 2 à 6 atomes de carbone, habituellement des acides monocarboxyliques. Des composés qui conviennent sont les amides gras de la glycine, de la sarcosine, de l'alanine, de l'acide 3-aminopropanoïque et de la valine dans lesquels le groupe acyle comporte environ 12 à 16 atomes de carbone. On préfère utiliser, en vue d'obtenir des effets optimaux, les N-lauroyl, myristoyl-et palmitoyl-sarcosines.

Les amides précités peuvent être utilisés sous la forme de l'acide libre ou, de préférence, sous la forme des sels solubles dans l'eau de celui-ci, comme les sels des métaux alcalins, d'ammo-

nium, d'amines et d'alcanolamines. Comme exemples spécifiques de tels composés, on peut citer les N-lauroyl, myristoyl-et palmitoyl-sarcosines de sodium et de potassium, les N-lauroyl-sarcosines d'ammonium et d'éthanolamine, la N-lauroyl-sarcosine, la N-lauroyl-glycine de sodium et la N-lauroyl-alanine de sodium. Par souci de commodité, le présent mémoire pourra faire référence à un "acide carboxylique", à une "sarcosine" ou analogue pour désigner des composés présentant un groupe carboxylique libre ou les sels d'acides carboxyliques solubles dans l'eau.

10 Les compositions selon l'invention peuvent aussi avantageusement comprendre un composé à base de fluor qui produit un effet bénéfique sur la carie ainsi que pour l'hygiène de la cavité buccale, par exemple un composé diminuant la solubilité de l'émail en milieu acide et protégeant les dents contre le vieillissement. Comme exemples de tels composés, on peut citer le fluorure de sodium, le fluorure stanneux, le fluorure de potassium, le fluorure potasso-stanneux (SnF_2KF), l'hexafluorostannate de sodium, le chlorofluorure stanneux, le fluorozirconate de sodium et le monofluorophosphate de sodium. Ces substances qui, dans l'eau, se dissocient ou libèrent des ions contenant du fluor, peuvent être présentes, d'une manière convenable, en une quantité effective, mais non toxique, habituellement comprise entre environ 0,01 et 1 % en poids, exprimée en fluor soluble dans l'eau.

25 Le composé préféré à base de fluor est le monofluorophosphate de sodium, qui est avantageusement présent en une quantité de 0,076 à 7,6 % en poids, de préférence environ 0,76 %. Lorsqu'un composé contenant du fluor est présent, on préfère que le polyélectrolyte anionique constitué par un polymère d'acide carboxylique soit présent en une quantité d'environ 0,5 à 2 % en poids.

30 Diverses substances peuvent être incorporées dans les préparations orales de l'invention, par exemple des agents colorants ou des agents de blanchiment, des agents conservateurs comme le benzoate de sodium, des silicones, des composés du type chlorophylle et des substances ammoniacales comme l'urée, le phosphate diammonique et leurs mélanges. Ces adjuvants sont incorporés dans les compositions de l'invention en des quantités qui n'altèrent pas sensiblement les propriétés et caractéristiques, lesdits adjuvants étant convenablement choisis et utilisés en des quantités spécifiques qui dépendent du type particulier de pré-

paration impliqué.

Dans certains cas, il peut être souhaitable d'incorporer des agents anti-bactériens dans les compositions selon l'invention.

Des agents anti-bactériens typiques, pouvant être utilisés en des quantités allant d'environ 0,01 % à environ 5 %, de préférence d'environ 0,05 % à environ 1,0 %, en poids, par rapport à l'ensemble du dentifrice, comprennent :

- le N¹-4(chlorobenzyl)-N⁵-(2,4-dichlorobenzyl) biguanide ;
- le p-chlorophényl-biguanide ;
- 10 - le 4-chlorobenzhydryl-biguanide
- la 4-chlorobenzhydrylguanylurée
- le N-3-lauroxypropyl-N⁵-p-chlorobenzylbiguanide ;
- le 1,6-di-p-chlorophénylbiguanidehexane ;
- le dichlorure de 1-(lauryldiméthylammonium)-8-(p-chlorbenzyl-di-
- 15 méthylammonium) octane ;
- le 5,6 dichloro-2-guanidinobenzimidazole ;
- le N¹-p-chlorophényl-N⁵-laurylbiguanide ;
- la 5-amino-1,3 bis(2-éthylhexyl)-5 méthylhexahydropyrimidine ;
- et
- 20 - leurs sels d'addition d'acide non toxiques.

Tout édulcorant ou agent de sapidité peut être utilisé pour constituer une substance aromatisante pour les compositions selon l'invention. Les substances aromatisantes qui conviennent sont moins volatiles que le chloroforme. Comme exemples de telles

- 25 substances, on peut citer les huiles essentielles aromatisantes, comme les essences de mentha verte, de menthe poivrée, de Wintergreen, de sassafras, de girofle, de sauge, d'eucalyptus, de marjolaine ou origan, de cannelle, de citron et d'orange, de même que le salicylate de méthyle. L'incorporation d'acide saccharique
- 30 dans le dentifrice produit un effet édulcorant. Des édulcorants convenables comprennent la saccharine, le saccharose, le lactose, le maltose, le sorbitol, le cyclamate de sodium, les dipeptides du brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 939 261 et les sels d'oxathiazone du brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 932 606
- 35 peuvent être utilisés. La quantité globale d'agent de sapidité et d'édulcorant peut avantageusement aller d'environ 0,01 à 5 % en poids.

Les pâtes dentifrices doivent avoir un pH d'environ

5,0 à 9,0, de préférence d'environ 6,0 à 7,5. Il s'agit ici de la valeur du pH déterminée directement sur la pâte dentifrice avant qu'elle n'ait vieilli.

Le dentifrice de la présente invention peut être préparé en faisant un pré-mélange de l'eau et du polyélectrolyte anionique et éventuellement de l'agent de gélification, à la suite de quoi on ajoute éventuellement l'agent d'humectage et on mélange la masse résultante avec l'agent de polissage si un tel agent est utilisé. Le système est ensuite bien homogénéisé dans un mélangeur planétaire pour permettre le gonflement complet du polyélectrolyte anionique, ce qui s'effectue sous vide. On peut ensuite ajouter l'agent tensioactif et la substance aromatisante.

Selon un autre mode de réalisation, le pré-mélange contient l'eau et l'agent d'humectage et le polyélectrolyte anionique qui lui est ensuite ajouté.

L'exemple spécifique suivant est donné, à titre non limitatif, pour illustrer la présente invention. Les compositions sont préparées de la manière indiquée et toutes les quantités des divers ingrédients sont exprimées en poids, sauf indication contraire.

EXEMPLE

On prépare les dentifrices suivants en opérant de la manière indiquée :

	<u>PARTIES</u>		
	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
25 Eau	47,1	44,9	39,9
Benzoate de sodium	0,50	0,47	0,52
Pyrophosphate tétrasodique	0,50	0,47	0,52
Phosphate dicalcique dihydraté	47,1	44,9	48,8
30 Monofluorophosphate de sodium	0,753	0,720	0,77
Laurylsulfate de sodium	1,50	1,40	1,56
Substance aromatisante	1,0	0,95	1,03
Polyélectrolyte anionique ("Permasorb")	1,2 ^a	0,92 ^b	1,2 ^b
35 Saccharinate de sodium	0,19	0,18	0,20
Glycérine	-	5,15	5,36
pH	6,5	6,5	6,5

a. qualité 10

b. qualité 30

Les dentifrices sont préparés en hydratant le polyélectrolyte anionique dans la phase eau/glycérine, à la suite de quoi on ajoute les ingrédients autres que le laurylsulfate de sodium et la substance aromatisante. Le système est ensuite homogénéisé dans un mélangeur planétaire, sous vide, à la suite de quoi on ajoute le laurylsulfate de sodium et la substance aromatisante.

VISCOSITE

10

VISCOSITE INITIALE MESUREE SUR
VISCOSIMETRE BROOKFIELD MODELE
RBF, A 22° C, AVEC AXE N° 7
TOURNANT A 10 TOURS/min

DENTIFRICE

15

A	185 000 cP
B	272 000 cP
C	378 000 cP

20.

La viscosité atteint dans tous les cas des valeurs élevées, ce qui caractérise un dentifrice présentant la consistance crémeuse souhaitable.

Les quantités de fluorure soluble total retenues par les dentifrices sont les suivantes (en parties par million de parties):

25	DENTIFRICE	INITIA-	TEMPERATURE	49° C	TEMPERATURE	49° C
		LEMENT	AMBIANTE	3 SEMAINES	AMBIANTE	6 SEMAINES
	A	990	890	660	910	540
	B	1 000	950	590	960	600
	C	930	830	630	840	440

30

Ces quantités de fluorure soluble total correspondent aux valeurs souhaitées.

35

On obtient aussi, lorsqu'on utilise du "Permasorb 10" (en dessous de 74 micromètres), la viscosité élevée souhaitable, d'excellentes propriétés rhéologiques et une rétention élevée de fluorure soluble total.

Conformément à d'autres modes de réalisation, le "Permasorb" est remplacé par d'autres polyélectrolytes traités en surface comme indiqué plus haut.

RE V E N D I C A T I O N S

1. Dentifrice caractérisé en ce qu'il comprend, en tant qu'agent de gélification, une substance conférant audit dentifrice des propriétés d'humectage, cette substance étant un polyélectro-
5 lyte anionique absorbant l'eau, constitué par un polymère, dont la sur-
face est traitée par au moins un cation polyvalent et dont les
dimensions de particules sont telles qu'au moins environ 90 % de
celles-ci sont inférieures à 500 micromètres tandis qu'environ
99 % desdites particules sont plus grosses que 2 micromètres.
- 10 2. Dentifrice selon la revendication 1, caractérisé en
ce que le polyélectrolyte anionique précité est présent en une
quantité d'environ 0,5 - 20 % en poids.
3. Dentifrice selon la revendication 2, caractérisé en
ce que le polyélectrolyte anionique précité est présent en une
15 quantité d'environ 0,5 - 3 % en poids.
4. Dentifrice selon la revendication 2, caractérisé en
ce que le polyélectrolyte anionique précité est un polyacrylate,
tandis que le cation polyvalent précité est l'aluminium.
5. Dentifrice selon la revendication 4, caractérisé en
20 ce que le polyélectrolyte anionique précité présente la réparti-
tion suivante de dimensions de particules : environ 0,0716 % en
poids des particules sont plus grosses que 149 micromètres ; en-
viron 0,329 % en poids sont entre 149 et 74 micromètres ; en-
viron 1,25 % en poids sont entre 74 et 44 micromètres et
25 environ 98,35 % en poids sont plus fines que 44 micromètres, la
dimension moyenne desdites particules étant d'environ 30 micro-
mètres.
6. Dentifrice selon la revendication 4, caractérisé en
ce qu'il comprend en outre 2 à 10 % en poids d'un agent d'humec-
30 tage autre que le polyélectrolyte anionique précité.
7. Dentifrice selon la revendication 6, caractérisé en
ce que l'agent d'humectage précité est la glycérine.
8. Dentifrice selon la revendication 1, caractérisé en
ce qu'il comprend un agent de polissage usuel, insoluble dans l'eau
35 et acceptable du point de vue dentaire.
9. Dentifrice selon la revendication 5, caractérisé en
ce qu'il comprend un composé à base de fluor en une quantité

004 101

- 20 -

telle que la dentifrice contienne environ 0,01 - 1 % en poids de fluor et en ce que, simultanément, le polyélectrolyte anionique précité est présent en une quantité d'environ 0,5 - 2 % en poids.

10. Dentifrice selon la revendication 9, caractérisé en ce que le composé précité à base de fluor est le monofluorophosphate de sodium.

BRUXELLES, le 4 JUL 1980

P. POU

*Belgate Helvetic
Company*

P. POU BUREAU D'ANALYSE HARCHEN

S. J. J. J.