

⑲ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

⑪ N° de publication :

2 808 266

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

⑳ N° d'enregistrement national :

00 05505

⑤① Int Cl⁷ : C 01 B 33/18, A 61 K 7/16

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 28.04.00.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 02.11.01 Bulletin 01/44.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : RHODIA CHIMIE — FR.

⑦② Inventeur(s) : KIEFFER JEAN CLAUDE et LAHARY
PIERRE YVES.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : RHODIA SERVICES.

⑤④ GRANULES DE SILICE DE PRECIPITATION EPAISSISANTE OBTENUS PAR GRANULATION ET LEUR
UTILISATION COMME AGENT EPAISSISANT DANS LES COMPOSITIONS DENTAIRES.

⑤⑦ Granulés de silice de précipitation épaississante pré-
sentant un diamètre médian d'au moins 250 μm et présen-
tant un facteur de cohésion FC de 0, 45 à 0, 75, obtenus par
granulation par voie humide de silice de précipitation épais-
sissante dans un appareil à haut cisaillement, séchage et
éventuellement tamisage, l'étape de granulation étant réali-
sée par mise en oeuvre

* d'au moins une poudre de silice de précipitation (a)
épaississante présentant

- . une DOP d'au moins 230 ml/ 100g,
- . un diamètre médian D_{50a} d'au moins 14 μm ,
- * et d'eau (W) comme liant

le rapport pondéral de la quantité d'eau totale (WT) à la
quantité de silice (a) exprimée en sec étant supérieur à 1, 4
et inférieur à 3.

Utilisation des granulés comme agents épaississants à
effet sensoriel en bouche dans les compositions dentaires.

FR 2 808 266 - A1



**GRANULES DE SILICE DE PRECIPITATION EPAISSISSANTE OBTENUS PAR
GRANULATION ET LEUR UTILISATION COMME AGENT EPAISSISSANT DANS
LES COMPOSITIONS DENTAIRES**

5 La présente invention a pour objet des granulés de silice épaississante obtenus par granulation d'une silice de précipitation épaississante et leur utilisation dans les compositions dans les compositions dentaires comme agent épaississant pour apporter des propriétés sensorielles en bouche.

10 Il est connu de préparer des granulés de silice de 0,03 à 3 mm par granulation, par de l'eau, de silice dite "épaississante" de particules primaires de 0,01 à 0,2 µm. Ces granulés peuvent être utilisés dans les compositions dentifrices ; ils sont friables dans les conditions de brossage (GB-A-2 272 640).

15 Il est connu de granuler par de l'eau des mélanges de silice de basse structure (abrasive) et de haute structure (épaississante) et d'ajuster la cohésion des agglomérats obtenus par le rapport entre les deux types de silice ; ces agglomérats sont friables au brossage et peuvent être utilisés comme agent de nettoyage apportant un bénéfice sensoriel dans les compositions dentifrices (WO 96/09033 et WO 96/09034). Ce document enseigne que des agglomérats formés à partir de silice de haute structure (épaississante) seule ne se cassent pas pendant le temps imparti
20 au brossage et que des agglomérats formés à partir de silice de basse structure (abrasive) seule ne sont pas cohésifs et se cassent lors de la préparation de la pâte dentifrice.

25 La Demanderesse a trouvé des granulés en silice épaississante ne contenant pas de silice abrasive et présentant une force de cohésion suffisante pour être introduits dans les compositions dentifrices, mais toutefois limitée pour être en partie cassables au brossage. Ces cogranulés peuvent être utilisés comme agent épaississant dans les compositions dentaires ou buccales, agent apportant en outre des propriétés sensorielles en bouche, à savoir la perception d'une propriété de rugosité (roughness perception) en début de brossage, puis perception d'onctuosité
30 et d'un phénomène d'éclatement des granulés (breakdown perception) au fur et à mesure de l'avancement du brossage.

35 Ces granulés étant de structure silice parfaitement homogène, à savoir constitués essentiellement de silice épaississante, peuvent être mis en œuvre en quantité relativement importante dans les dentifrices ou les compositions dentaires, et ce sans risque d'endommager l'émail des dents, et peuvent remplacer au moins partiellement des épaississants habituels comme les gommés, les poudres de silice épaississante

...

Un premier objet de l'invention, consiste en des granulés de silice de précipitation épaississante présentant un diamètre médian d'au moins 250 μm , de préférence de 300 à 450 μm , tout particulièrement de 300 à 400 μm , obtenus par granulation par voie humide de silice de précipitation épaississante dans un appareil
5 à haut cisaillement, séchage et éventuellement tamisage, lesdits granulés étant caractérisés en ce qu'ils présentent un facteur de cohésion FC de 0,45 à 0,75, de préférence de 0,5 à 0,7, et en ce que l'étape de granulation est réalisée par mise en œuvre

* d'au moins une poudre de silice de précipitation (a) épaissante présentant
10 . une DOP d'au moins 230 ml/100g, de préférence d'au moins 290 ml/100g
. un diamètre médian D_{50a} d'au moins 14 μm , de préférence d'au moins de 14 à 80 μm , tout particulièrement de 14 à 30 μm

* et d'eau (W) comme liant
le rapport pondéral de la quantité d'eau totale (WT) à la quantité de silice (a)
15 exprimée en sec étant supérieur à 1,4 et inférieur à 3, de préférence supérieur à 1,5 et inférieur à 3.

On entend par eau totale (WT) non seulement celle introduite comme liant, mais également celle incluse notamment dans la poudre de silice (a) sèche.
Le taux d'humidité de la poudre (a) peut être de l'ordre de 3 à 15 % en poids ; ce taux
20 est généralement de l'ordre de 6 à 12% en poids.

Selon une variante de réalisation de l'invention, une partie (a') de la poudre de silice(a) peut être mise en œuvre sous forme d'une suspension dans l'eau (W) et forme un ensemble liant (L).

Cet ensemble liant (L) peut être un ensemble liant (L1) obtenu par redispersion dans
25 l'eau (W) d'une partie (a') de la poudre sèche de silice (a).

Cet ensemble liant (L) peut aussi être un ensemble liant (L2) formé par la suspension (gâteau ou "slurry") de silice précipitée (a') issue directement de la synthèse par précipitation en milieu aqueux de la silice (a) et avant séchage de ladite silice. Cet ensemble liant (L2) peut contenir de 10 à 30 %, de préférence de 15 à 25% de son
30 poids de silice (a') exprimé en sec. Cet ensemble liant (L2) peut éventuellement être dilué par addition d'eau jusqu'à 5 % en poids de silice (a).

La partie (a') de silice (a) éventuellement présente sous forme de suspension pour former un ensemble liant (L) peut représenter de 1 à 99% du poids de la silice (a).

Selon une autre variante de réalisation, jusqu'à 50%, de préférence jusqu'à
35 30% du poids, exprimé en sec, de la silice (a) sous forme de poudre et/ou de suspension, peut être remplacé par une silice (b), sous forme de poudre et/ou de suspension, présentant

. une DOP d'au moins 230 ml/100g, de préférence d'au moins 290 ml/100g

. un diamètre médian D_{50b} inférieur à 14 μm , de préférence de 0,3 à 13 μm , tout particulièrement de 0,5 à 13 μm .

Cette variante de réalisation peut être intéressante lorsqu'une augmentation du facteur de cohésion est désirée.

5 L'opération de granulation peut être réalisée par pulvérisation de l'eau (W) ou de l'ensemble liant (L) sur la poudre de silice ou mise en contact de l'eau (W) ou de l'ensemble liant (L) et de la poudre de silice dans un appareil de granulation hautement cisaillant.

10 On entend par appareil de granulation hautement cisaillant, un appareil de granulation comprenant des moyens de cisaillement susceptibles de développer une vitesse périphérique en bout de rotor supérieur à 4 m.s.

Ladite opération de granulation peut être réalisée en continu ou en discontinu ; l'opération de séchage peut être intégrée ou ne pas être intégrée à l'opération de granulation.

15 A titre d'exemple d'appareils de granulation pouvant être mis en œuvre pour réaliser l'invention, on peut mentionner les granulateurs à rotor équipé de pales, de broches, ...tels que ceux du type :

* Rotolab Zanchetta (de Zanchetta) fonctionnant en discontinu, avec séchage intégré ou non intégré

20 * Drais (de Drais) fonctionnant en continu sans séchage intégré

* Vomm (de Vomm) fonctionnant en continu avec séchage intégré

* Schuggi (de Schuggi) fonctionnant en continu sans séchage intégré

25 Le temps de séjour des matières premières dans le granulateur (temps de contact des matières premières entre elles) peut être généralement de l'ordre de 15 à 45 minutes pour un granulateur fonctionnant en discontinu, le temps de granulation étant généralement de l'ordre de 10 à 20 minutes. Le temps de séjour peut être de l'ordre de 5 secondes à 3 minutes pour un appareil fonctionnant en continu.

Ce temps de séjour est notamment fonction de l'appareil de granulation mis en œuvre, de son volume, de la quantité d'eau de granulation mise en œuvre ...

30 La détermination de ces différents paramètres peut aisément être déterminée par l'homme du métier.

35 L'opération de granulation, lorsqu'elle n'intègre pas d'opération de séchage, peut être réalisée de préférence à température ambiante (température du lieu de l'installation) en discontinu par pulvérisation de l'eau (W) ou de l'ensemble liant (L) sur la poudre maintenue en mouvement ou en continu par alimentation en continu et mise en contact de l'eau (W) ou de l'ensemble liant (L) et de la poudre de silice.

Le produit obtenu par granulation est ensuite transféré dans un appareil de séchage (étuve, lit fluidisé, lit traversé ... ou autre moyen connu de séchage), où il est

séché jusqu'à ce qu'il présente une humidité résiduelle de l'ordre de 3 à 15% en poids (généralement de l'ordre de 6 à 12% en poids). La température de l'air de séchage peut être par exemple de l'ordre de 100 à 120°C.

5 Il peut être conseillé, pour une bonne réalisation de l'invention, de mettre en œuvre une poudre de silice (a) dont le diamètre D_{10a} est d'au moins $1\mu\text{m}$, de préférence d'au moins $3\mu\text{m}$, et inférieur à $10\mu\text{m}$.

Les granulés obtenus peuvent ensuite, si nécessaire, être tamisés afin d'éliminer ceux en dehors de la coupe granulométrique recherchée.

10 La prise d'huile DOP des silices (a) et (b) est déterminée selon la norme ISO 787/5 en mettant en œuvre du dioctylphtalate, sur des particules de silice séchées selon le protocole décrit dans cette même norme.

La répartition granulométrique, de la silice de départ ainsi que celle des granulés finaux est contrôlée par diffraction laser voie humide dans un appareil MALVERN MASTERSIZER (de Malvern Instruments).

15 Les paramètres de l'appareil sont réglés comme suit :

- * lentille 300RF (plage granulométrique de $0,05$ à $880\mu\text{m}$)
- * configuration 3-SiO₂ (indice de réfraction 1,4600 , 0.0100)
- * modèle d'analyse : polydisperse
- * pompe et agitation : 60%

20 * dispersant : eau

Une dispersion de silice de départ ou de granulés de silice est préparée.

Les mesures granulométriques des granulés finaux sont effectuées sur la coupe $630\mu\text{m}$ - $125\mu\text{m}$ obtenue par tamisage.

25 La répartition granulométrique est d'abord contrôlée sans ultra-sons. Celle-ci est à nouveau contrôlée après avoir soumis la dispersion à deux minutes d'ultrasons. La puissance d'ultrasons est de 100% dans le cas de la silice de départ et de 50% dans le cas des granulés finaux.

Le diamètre D50 correspond à la taille de pas plus de 50 % en volume des particules ou des granulés de silice.

30 Le diamètre D10 correspond à la taille de pas plus de 10 % du volume des particules ou des granulés de silice.

Le diamètre D90 correspond à la taille de pas plus de 90 % du volume des particules ou des granulés de silice.

La force de cohésion FC des granulés est déterminée par le rapport du D50 des granulés traités aux ultra-sons (puissance 50%) au D50 des granulés avant traitement aux ultra-sons

$$FC = \text{D50 après ultrasons} / \text{D50 sans ultrasons}$$

- 5 La silice (a) et l'éventuelle silice (b) mises en œuvre sous forme de poudre ou d'une suspension, sont des silices de précipitation de prise d'huile DOP d'au moins 230 ml/100g ; elles peuvent être obtenues selon les techniques connues de préparation de silice de précipitation épaississante à partir d'une solution aqueuse d'un silicate de métal alcalin (par exemple un silicate de sodium ou de potassium de rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ de 2 à 4) et d'un agent d'acidification (par exemple l'acide sulfurique, nitrique, chlorhydrique, carbonique, acétique, formique ...).
- 10 La bouillie de silice précipitée formée est ensuite séparée pour obtenir un gâteau de silice ("slurry" de silice). Une poudre de silice est alors obtenue par séchage. La poudre est ensuite éventuellement broyée puis tamisée si nécessaire.
- 15 Le silicate de métal alcalin est avantageusement un silicate de sodium. Il est de préférence mis en œuvre sous forme d'une solution aqueuse présentant une concentration exprimée en SiO_2 , de l'ordre de 20 à 350 g/l, de préférence de l'ordre de 100 à 260 g/l.
- D'une manière préférentielle, l'agent acidifiant est de l'acide sulfurique. Il peut être mis en œuvre sous forme dilué ou concentré, de préférence sous forme d'une solution aqueuse présentant une concentration de l'ordre de 60 à 400 g/l.
- 20 L'étape de formation de bouillie de silice peut être réalisée selon diverses méthodes connues à une température d'au moins 60°C, de préférence de l'ordre de 70 à 98°C, tout particulièrement de 80 à 98°C.
- 25 Cette étape peut être effectuée par neutralisation progressive d'un pied de cuve constitué d'une solution aqueuse de silicate de métal alcalin contenant éventuellement un électrolyte, par addition continue ou discontinue d'un acide. Un tel mode opératoire est décrit notamment aux exemples 1 des documents FR-A-1 054 175 et US-A-2 940 830.
- 30 Une autre méthode peut consister
- * à introduire simultanément une solution de silicate de métal alcalin et d'acide sur un pied de cuve constitué par :
 - de l'eau éventuellement additionnée d'un acide ou d'une base, de pH de l'ordre de 4 à 11
 - 35 - ou une solution aqueuse de silicate de métal alcalin contenant éventuellement un électrolyte, éventuellement partiellement neutralisée par un acide, ou une suspension (bouillie) de silice, de pH de l'ordre de 6 à 9

l'introduction simultanée des réactifs étant réalisée soit de manière à maintenir un pH du milieu à une valeur sensiblement constante de l'ordre de 7 à 9, soit à débit constant jusqu'à obtenir un pH de l'ordre de 8 à 9

* puis à introduire, si désiré, un acide jusqu'à obtention d'un pH de l'ordre de 3 à 6.

Parmi les électrolytes pouvant être présents dans le pied de cuve, on peut citer notamment les sels solubles des métaux alcalins ou alcalino-terreux, notamment le sel du métal du silicate de départ et de l'agent acidifiant, à savoir de préférence le sulfate de sodium dans le cas de la réaction d'un silicate de sodium avec l'acide sulfurique. La quantité d'électrolyte présente peut être de l'ordre de 0,1 à 1 mole de sel électrolyte de métal alcalin ou de l'ordre de 10 à 100 mmoles de sel électrolyte de métal alcalino-terreux par litre de pied de cuve. Dans le cas du sulfate de sodium, celle-ci peut aller jusqu'à 17g/l, de préférence jusqu'à 14g/l de pied de cuve.

Des modes opératoires de neutralisation par introduction simultanée de silicate et d'acide dans un pied de cuve sont notamment décrits dans EP-A-18 866 ; EP-A-396 450 ; EP-A-520 862 ; FR-A-2 710 629 et EP-A-670 813.

L'étape de séparation de la bouillie peut être réalisée par filtration ou par tout autre moyen ; cette opération est de préférence couplée avec une opération de lavage. Les étapes de filtration /lavage de la bouillie sont de préférence réalisées à l'aide d'un filtre presse et d'eau comme agent de lavage.

Le gâteau ("slurry") peut ensuite, si nécessaire, avant séchage, être délité (c'est-à-dire fluidifié), par exemple par simple agitation mécanique à l'aide d'un mobile cisailant, éventuellement avec ajout d'eau ou d'acide.

Le gâteau, éventuellement délité, présentant généralement un extrait sec de l'ordre de 10 à 30%, de préférence de 15 à 25%, est ensuite séché pour obtenir une poudre sèche par tout moyen connu, par exemple dans un four tunnel ou à moufle ou par atomisation dans un courant d'air chaud ; la silice séchée obtenue peut présenter une humidité de l'ordre de 3 à 15%, de préférence de 6 à 12% en poids.

Pour obtenir le diamètre médian D_{50} recherché, la poudre obtenue après séchage du gâteau de silice éventuellement délité est si nécessaire broyée et/ou micronisée ; une étape de broyage du gâteau de silice selon les méthodes connues de broyage humide, peut en outre être prévue.

Pour obtenir le diamètre médian D_{50} recherché du liant (L2), le gâteau de silice éventuellement délité est si nécessaire broyé selon les méthodes connues de broyage humide.

Ces silices peuvent présenter une surface spécifique BET d'au moins 140 m²/g (déterminée selon la méthode de BRUNAUER – EMMET – TELLER décrite dans

"The journal of the American Chemical Society", Vol. 60, page 309, février 1938 et correspondant à la norme ISO 5794/1 (annexe D)).

Parmi les silices du commerce pouvant être mises en œuvre comme poudre de silice (a), on peut citer les silices connues sous les dénominations Tixosil 38AB, 5 Tixosil 38A de Rhodia, Hisil 267 de PPG ...

Parmi les silices (a') en suspension aqueuse formant le liant (L2) pouvant éventuellement être mises en œuvre, on peut mentionner les suspensions de silice (gâteau ou "slurry") obtenues directement lors de la synthèse par exemple des silices (a) ci-dessus (avant séchage), lesdites suspensions étant éventuellement broyées et 10 éventuellement tamisées pour obtenir la distribution granulométrique recherchée ; on peut mentionner notamment les gâteaux obtenus lors de la synthèse de la silice Tixosil T43 avant séchage.

Parmi les silices du commerce pouvant éventuellement être mises en œuvre comme poudre de silice (b), on peut citer les silices connues sous les dénominations 15 Tixosil T43 de Rhodia, Sident 22S de DEGUSSA, Sorbosil TC15 de Crosfield, Tixosil 333 de Rhodia ... Lorsque la silice (b) est sous forme d'une suspension de silice (gâteau ou "slurry"), celle-ci peut-être obtenue directement lors de la synthèse par exemple des silices (a) ci-dessus (avant séchage), lesdites suspensions étant broyées et éventuellement tamisées pour obtenir la distribution granulométrique 20 recherchée.

Les granulés obtenus peuvent ensuite, si nécessaire, être tamisés afin d'éliminer ceux en dehors de la coupe granulométrique recherchée.

Les granulés selon l'invention peuvent présenter une DOP d'au moins 190 ml/100g , de préférence d'au moins 210 ml/100g.

25 Lesdits granulés peuvent en outre comprendre des agents colorants, opacifiants (notamment du dioxyde de titane), des parfums, des agents actifs vis à vis des dents ou de la paroi buccale, thérapeutiques ou non thérapeutiques, comme des agents fluorés, du citrate de zinc, des agents anti-tartre, des agents anti-carie

Les granulés peuvent être utilisés notamment comme agent épaississant dans 30 les compositions buccales, notamment dans les compositions dentifrices (pâtes, gels notamment), apportant auxdites compositions des propriétés sensorielles en bouche. En effet, étant de cohésion limitée, ces granulés apportent un effet sensoriel par désintégration au brossage, se traduisant par la perception d'une certaine rugosité (roughness perception, crunchy) en début de brossage, puis la perception d'un 35 phénomène d'éclatement des granulés (breakdown perception) et d'onctuosité au fur et à mesure de l'avancement du brossage.

En outre, étant obtenus à partir de silices dites de "haute structure" ou "épaississantes" (prise d'huile DOP élevée), ils peuvent être mis en œuvre en

quantité relativement importante dans les compositions dentaires sans donner de sensation désagréable de sable ("gritty feeling") et sans risque de dommages pour l'émail des dents. Ils peuvent remplacer au moins partiellement les épaississants habituels comme les gommés ou les poudres de silice épaississante.

5 Lesdits granulés peuvent être mis en œuvre dans les compositions dentaires ou buccales, à raison de 0,1 à 12%, de préférence de 0,5 à 10% en poids desdites compositions.

Ces compositions peuvent en outre renfermer d'autres ingrédients habituels, en particulier des agents abrasifs minéraux, insolubles dans l'eau, des agents
10 épaississants, des humectants...

Comme agents abrasifs, on peut mentionner en particulier les silices abrasives, le carbonate de calcium, l'alumine hydratée, la bentonite, le silicate d'aluminium, le silicate de zirconium, les métaphosphates et phosphates de sodium, de potassium, de calcium et de magnésium. La quantité totale de poudre(s) abrasive(s) peut constituer de l'ordre
15 de 5 à 50% du poids de la composition dentaire.

Parmi les agents épaississants on peut mentionner tout particulièrement les silices épaississantes en quantité jusqu'à 15% du poids de ladite composition, la gomme xanthane, la gomme guar, les carraghénanes, les dérivés de la cellulose, les alginates, en quantité pouvant aller jusqu'à 5% du poids de ladite composition ...

20 Parmi les agents humectants on peut citer par exemple le glycérol, le sorbitol, les polyéthylène glycols, les polypropylène glycols, le xylitol, en quantité de l'ordre de 2 à 85% de préférence de l'ordre de 3 à 55% du poids de composition dentifrice exprimé en sec.

Ces compositions dentifrices peuvent en outre comporter des agents tensioactifs, des
25 agents détergents, des colorants, des antibactériens, des dérivés fluorés, des opacifiants, des arômes, des édulcorants, des agents antitartre, antiplaque, des agents de blanchiment, du bicarbonate de sodium, des antiseptiques, des enzymes, des extraits naturels (camomille, thym...)...

La présente invention a également pour objet l'utilisation des granulés en silice
30 épaississante ci-dessus présentant une force de cohésion FC de l'ordre de 0,45 à 0,75 , de préférence de 0,5 à 0,7 comme agent épaississant à effet sensoriel en bouche dans les compositions dentifrices. Lesdits granulés peuvent être présents à raison de 0,1 à 12%, de préférence de 0,5 à 10 % du poids desdites compositions.

Ces compositions peuvent se présenter sous la forme d'une pâte, d'un gel ...

35 Un dernier objet de l'invention consiste en des compositions dentaires, comprenant lesdits granulés en silice épaississante ci-dessus présentant une force de cohésion FC de l'ordre de 0,45 à 0,75 , de préférence de 0,5 à 0,7 ; Lesdits

granulés peuvent être présents à raison de 0,1 à 12%, de préférence de 0,5 à 10 % du poids desdites compositions.

5 Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif.

10 Exemple 1

Matériel utilisé

* turbogranulateur sécheur (conductif) Vommm de 450mm de diamètre de cylindre et muni d'un rotor à pales

* balance Infra-Rouge pour les essais secs (160°C)

15

Produits utilisés

* poudre de silice (a) : Tixosil 38AB de Rhodia

. distribution granulométrique

(mesure au MALVERN 100% US)

20

	sans ultra-sons	après ultra-sons
D10a	8,43µm	7,52µm
D50a	24,65µm	18,72µm
D90a	102,50µm	66,25µm

. humidité = 10%

25

* suspension ou gâteau de silice (a') (appelée "slurry" de silice) issu de la synthèse de la silice Tixosil 38A de Rhodia avant séchage

. extrait sec : 15% en poids

. distribution granulométrique

(mesure au MALVERN 100% US)

30

	sans ultra-sons	après ultra-sons
D10a'	8,21µm	8,04µm
D50a'	35,50µm	19,15µm
D90a'	289,12µm	39,19µm

35

Granulation

On prépare en amont du granulateur un mélange intime de

- 30kg de poudre de silice (a)

- 135 kg de "slurry" de silice (a'), (soit 20,25 kg de silice (a') en sec et 114,75 kg d'eau)

Ce mélange présentant une humidité de 70% en poids, est introduit dans le granulateur avec un débit de 30kg/h.

5 La vitesse périphérique du rotor à pales est de 10 à 15 m.s.

La température de la paroi est de 240°C.

Le temps de séjour dans le granulateur est de 1 minute.

Analyse granulométrique du produit obtenu

10 * tamissage

Deux tamis d'ouverture 630µm et 125µm sont pesés au préalable

100g de produit sec sont tamisés avec une tamiseuse (type Retsch) pendant 5 minutes avec une amplitude de 0,5.

La coupe [0,125mm ; 0,630mm] est conservée.

15 * mesure de la granulométrie MALVERN

. coupe [0,125mm ; 0,630mm]

. dispersant : eau

. pompe : 60%

. agitation 60%

20 . ultrasons 50%

* taux d'humidité

Le taux d'humidité des granulés séchés est mesuré sur la coupe [0,125mm ; 0,630mm]

Elle est réalisée avec une balance Infra-Rouge.

25 Le chauffage de l'appareil est réglé à 160°C.

2 g de produit sont introduits dans l'appareil. L'appareil est mis en marche et arrêté lorsque la perte en poids du produit ne varie plus (environ 15 minutes).

L'humidité du produit déterminé par l'appareil est de 6,5%.

30 * résultats

diamètre des granulés	sans ultrasons en µm	2 minutes d'ultrasons en µm
D10	229µm	23µm
D50	451µm	271µm
D90	698µm	606µm

ce qui correspond à un facteur de cohésion FC de 0,60

Exemple 2**Matériel utilisé**

- 5 * pompe péristaltique MASTERFLEX (tuyau ; Ø 6429-24)
 * Rotolab ZANCHETTA
 * balance Infra-Rouge pour les humidités (160°C)

Produits utilisés

- 10 * poudre de silice (a) : Tixosil 38AB de Rhodia
 . distribution granulométrique
 (mesure au MALVERN 100% US)

		sans ultra-sons	après ultra-sons
	D10a	8,43µm	7,52µm
15	D50a	24,65µm	18,72µm
	D90a	102,50µm	66,25µm

. humidité = 10%

* eau épurée

- 20 Granulation

On introduit 100g de silice (a) dans la cuve du granulateur.

La cuve est fermée, le débit d'air de fond de cuve est mis à 5 NI/minute.

L'agitation de la pale est mise en marche ; la vitesse périphérique est de 5m.s.

Le potentiomètre de la pompe est réglé sur 0,9.

- 25 165g d'eau sont introduits. Le temps de l'hydratation est noté.

La vitesse périphérique de la pale d'agitation est réglée à 6,3 m.s.

Le temps de séjour est de 30 minutes (dont 15 minutes de granulation)

- 30 Le produit obtenu est vidangé dans un bac. Il est ensuite séché en étuve à 90-100°C pendant 24 heures.

Analyse granulométrique du produit obtenu

* tamissage

La coupe [0,125mm ; 0,630mm] est conservée.

- 35 * humidité : 7 %

* résultats

diamètre des granulés	sans ultrasons en µm	2 minutes d'ultrasons en µm
D10	148	18,2
D50	294	157,3
D90	585,3	387

ce qui correspond à un facteur de cohésion FC de 0,54

Exemple 3

5

Formulation dentifrice

Les granulés préparés aux exemples 1 et 2 peuvent être mis en œuvre pour la préparation de la formulation dentifrice suivante :

Constituants		% en poids
Gomme Xanthane	Rhodicare S (*)	0,7
Sorbitol	Neosorb 70/70 (**)	25
Glycerine		15
Polyéthylène glycol masse 400g (PEG400)		3
Saccharinate de sodium		0,2
Benzoate de sodium		0,3
Monofluorophosphate de sodium (MFP)		0,76
H2O		23,47
Silice polissante	Tixosil 73 (*)	13
Silice épaississante	Tixosil 43 (*)	4
TiO2 (anatase)	Kronos 1171	0,2
Colorant FDC blue dye Nr 1 (0.12% dans H2O)		1
Arôme : spearmint	(***)	0.7
Granulés de l'exemple 1 ou 2		8
Agent moussant : Sipon LCS 98 (30% dans eau)		4,67

10 (*) commercialisé par RHODIA

(**) commercialisé par ROQUETTE FRERES

(***) commercialisé par MANE

Le prémélange initial du sorbitol, de la glycérine et du PEG permet la dispersion de la gomme Xanthane. Après solubilisation dans l'eau, les saccharinate de sodium,

15 benzoate de sodium et MFP sont ensuite introduits.

Dans le malaxeur de type GUEDU, on opère alors la dispersion des Tixosil 43, Tixosil 73, TiO₂, colorant et arôme, puis celle des granulés de silice. On termine par l'ajout sous vide de l'agent moussant.

REVENDEICATIONS

- 1) Granulés de silice de précipitation épaississante présentant un diamètre médian d'au moins 250 μm , de préférence de 300 à 450 μm , tout particulièrement de 300 à 400 μm , obtenus par granulation par voie humide de silice de précipitation épaississante dans un appareil à haut cisaillement, séchage et éventuellement tamisage,
- 5 lesdits granulés étant caractérisés en ce qu'ils présentent un facteur de cohésion FC de 0,45 à 0,75, de préférence de 0,5 à 0,7, et en ce que l'étape de granulation est
- 10 réalisée par mise en œuvre
- * d'au moins une poudre de silice de précipitation (a) épaissante présentant
 - . une DOP d'au moins 230 ml/100g, de préférence d'au moins 290 ml/100g
 - . un diamètre médian D_{50a} d'au moins 14 μm , de préférence d'au moins de 14 à 80 μm , tout particulièrement de 14 à 30 μm
 - * et d'eau (W) comme liant
- 15 le rapport pondéral de la quantité d'eau totale (WT) à la quantité de silice (a) exprimée en sec étant supérieur à 1,4 et inférieur à 3, de préférence supérieur à 1,5 et inférieur à 3.
- 20 2) Granulés selon la revendication 1), caractérisés en ce qu'une partie (a') de la poudre de silice(a) est mise en œuvre sous forme d'une suspension dans l'eau (W) et forme un ensemble liant (L).
- 3) Granulés selon la revendication 2), caractérisés en ce que l'ensemble liant (L) est un ensemble liant (L1) obtenu par redispersion dans l'eau (W) d'une partie (a') de la poudre sèche de silice (a).
- 25 4) Granulés selon la revendication 2), caractérisés en ce que l'ensemble liant (L) est un ensemble liant (L2) formé par la suspension de silice précipitée (a') issue directement de la synthèse par précipitation en milieu aqueux de la silice (a) et avant séchage de ladite silice.
- 30 5) Granulés selon l'une quelconque des revendications 2) à 4), caractérisés en ce que la partie (a') de silice (a) présente sous forme de suspension pour former un ensemble liant (L) représente de 1 à 99% du poids de la silice (a).
- 35 6) Granulés selon l'une quelconque des revendications 1) à 5), caractérisés en ce que jusqu'à 50%, de préférence jusqu'à 30% du poids, exprimé en sec, de la silice

(a) sous forme de poudre et/ou de suspension est remplacé par une silice (b), sous forme de poudre et/ou de suspension, présentant

- . une DOP d'au moins 230 ml/100g, de préférence d'au moins 290 ml/100g
- . un diamètre médian D_{50b} inférieur à 14 μm , de préférence de 0,3 à 13 μm , tout particulièrement de 0,5 à 13 μm .

5

7) Granulés selon l'une quelconque des revendications 1) à 6), caractérisés en ce que l'opération de granulation est réalisée par pulvérisation de l'eau (W) ou de l'ensemble liant (L) sur la poudre de silice ou mise en contact de l'eau (W) ou de l'ensemble liant (L) et de la poudre de silice dans l'appareil de granulation.

10

8) Granulés selon l'une quelconque des revendications 1) à 7), caractérisés en ce que l'appareil de granulation hautement cisailant est un appareil de granulation comprenant des moyens de cisaillement susceptibles de développer une vitesse périphérique en bout de rotor supérieure à 4 m.s.

15

9) Granulés selon l'une quelconque des revendications 1) à 8), caractérisés en ce que l'opération de granulation est réalisée en continu ou en discontinu

10) Granulés selon la revendication 9), caractérisés en ce que l'opération de granulation est réalisée en discontinu, le temps de séjour des matières premières dans le granulateur étant de 15 à 45 minutes, le temps de granulation étant de 10 à 20 minutes.

20

11) Granulés selon la revendication 9), caractérisés en ce que l'opération de granulation est réalisée en continu, le temps de séjour des matières premières dans le granulateur étant de 5 secondes à 3 minutes.

25

12) Granulés selon l'une quelconque des revendications 1) à 11), caractérisés en ce que la poudre de silice (a) présente un diamètre D_{10a} d'au moins 1 μm , de préférence d'au moins 3 μm , et inférieur à 10 μm

30

13) Utilisation des granulés faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 1) à 12), comme agents épaississants à effet sensoriel en bouche dans les compositions dentaires.

35

14) Compositions dentaires comprenant de 0,1 à 12%, de préférence de 0,5 à 10% en poids des granulés faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 1) à 12)



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2808266

N° d'enregistrement
national

FA 586488
FR 0005505

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
D,A	GB 2 272 640 A (UNILEVER PLC) 25 mai 1994 (1994-05-25) * revendications 1,5,14,16 * * exemples 1,2 * * page 6, alinéas 2,3 * * page 8, alinéas 2,3 * * page 10, alinéa 4 - page 11, alinéa 1 * ---	1,13	C01B33/18 A61K7/16
D,A	WO 96 09033 A (CROSFIELD LTD) 28 mars 1996 (1996-03-28) * revendications 1,8,9 * * page 6, ligne 1 - ligne 2 * * page 9, ligne 6 - ligne 11 * * page 10, ligne 12 - ligne 18 * * exemples *	1,13	
D,A	EP 0 520 862 A (RHONE POULENC CHIMIE) 30 décembre 1992 (1992-12-30) * page 4, ligne 53 - ligne 56 * * page 8, ligne 58 - page 9, ligne 11 * * exemple 1 *	1	
A	WO 96 30302 A (RHONE POULENC CHIMIE) 3 octobre 1996 (1996-10-03) * revendications 1,25 * * page 3, ligne 5 - ligne 31 * * page 10, ligne 9 - ligne 17 * * page 12, ligne 36 - page 13, ligne 7 *	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) C01B A61K
A	WO 99 31184 A (BAINES PAMELA ELIZABETH ;CROSFIELD JOSEPH & SONS (GB); WEBB MAURIC) 24 juin 1999 (1999-06-24) * page 5, ligne 26 - page 6, ligne 8 * * revendications 14-17 * --- -/--	1,13	
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur	
19 janvier 2001		Rigondaud, B	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

2

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2808266

N° d'enregistrement
national

FA 586488
FR 0005505

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
D,A	WO 96 09034 A (UNILEVER NV ;UNILEVER PLC (GB); VERNON PETER GEORGE (GB)) 28 mars 1996 (1996-03-28) * revendication 1 * * page 2, ligne 15 - page 3, ligne 27 * * exemple 1 *	1,13	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
A	WO 99 35085 A (JOSEF ALEXANDER ;ROTEM AMFERT NEGEV LTD (IL)) 15 juillet 1999 (1999-07-15) * page 16, alinéa 1 - page 17, alinéa 3 *	1	
A	FR 2 111 148 A (AKZO NV) 2 juin 1972 (1972-06-02) * revendications 1,5,6 * * page 1, ligne 1 - ligne 5 *	1-4	
A	EP 0 268 763 A (DEGUSSA) 1 juin 1988 (1988-06-01) * revendication 6 *	1,13	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
19 janvier 2001		Rigondaud, B	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

2

EPO FORM 1503 12-99 (P04C14)