



NUMERO DE PUBLICATION : 1000236A3

NUMERO DE DEPOT : 8701048

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

Classif. Internat.: A61K

Date de délivrance : 20 Septembre 1988

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d' invention, notamment l' article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d' invention, notamment l' article 28;

Vu le procès verbal dressé le 17 Septembre 1987 à 14h45  
à l' Office de la Propriété Industrielle

## ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : L'OREAL S.A.  
14 rue Royale, Paris(FRANCE)

représenté(e)(s) par : DE PALMENAER Roger, BUREAU VANDER HAEGHEN, Avenue de  
la Toison d'Or, 63 - 1060 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes  
annuelles, pour : GEL DENTIFRICE.

INVENTEUR(S) : Jean-François Grollier, 16bis Boulevard Morland, Paris (FR)

Priorité(s) 17.09.86 LU LUA 86596

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité  
de l' invention, sans garantie du mérite de l' invention ou de l' exactitude de  
la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeur(s).

Bruxelles, le 20 Septembre 1988  
PAR DELEGATION SPECIALE :

WUYTS L  
Directeur.

## GEL DENTIFRICE

L'invention a pour objet un gel dentifrice crémeux contenant au moins un agent abrasif et un agent épaississant.

5 Les dentifrices sont bien connus dans l'état de la technique et ils doivent réunir de nombreuses qualités, tant sur le plan de l'aspect tel que homogénéité, de la rhéologie, de la conservation, du pouvoir moussant, de leurs propriétés de nettoyage, de  
10 polissage, et de leur caractère abrasif.

On cherche en particulier des compositions lisses, homogènes, brillantes, de viscosité constante, d'une consistance appropriée à former un ruban adhérent à la brosse à dents, sans toutefois s'étaler trop, avec  
15 un pouvoir de nettoyage et de polissage élevé, pour conférer un grand éclat à l'émail tout en présentant une abrasivité faible à l'égard de la dentine.

On connaît différentes compositions dentifrices telles que des compositions à base d' $\alpha$  alumine trihydratée, renfermant des agents épaississants  
20 tels que par exemple des gommes naturelles ou synthétiques comme la gomme de xanthane, les gommes de cellulose dont l'hydroxyméthylcarboxyéthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose, et plus particulièrement la

carboxyméthylcellulose sodique.

Certaines de ces compositions de l'art antérieur sont des pâtes épaisses, d'aspect mat, et dans certains cas, difficilement exprimables d'un tube ou d'un distributeur poussoir. Par ailleurs, elles adhèrent parfois mal à la brosse et communiquent de la rêcheur aux dents et à la muqueuse buccale après brossage.

D'autres présentent un aspect granuleux mat avec une viscosité non constante ou ne se dispersent pas facilement dans l'eau au cours du rinçage.

On connaît également des compositions dentifrices contenant une  $\alpha$ -alumine trihydratée associée à de la silice hydratée et présentant la texture d'un gel facilement exprimable des tubes, mais laissant dans la bouche un dépôt poudreux qui crisse sous les dents.

La demanderesse vient de découvrir que l'on pouvait obtenir, de façon surprenante, une composition dentifrice contenant un abrasif, ne présentant pas les inconvénients précités en utilisant dans cette composition un agent épaississant résultant de l'interaction ionique en milieu aqueux d'un polymère quaternaire constitué par un copolymère de cellulose ou dérivé de cellulose greffés par un sel de monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire et d'un polymère anionique carboxylique.

La composition conforme à l'invention permet en particulier de préparer une composition dentifrice sous forme de gel, brillante, homogène et lisse, présentant une texture crémeuse, de viscosité constante et s'exprimant aisément d'un tube en un ruban tenant bien sur la brosse sans s'étaler de trop.

Les compositions dentifrices selon l'invention permettent d'obtenir un bon nettoyage et un bon polissage des dents en les laissant lisses et lustrées. Par ailleurs, leurs bonnes propriétés rhéologiques permettent de les rendre plus efficaces pour le nettoyage buccal dans les interstices dentaires.

L'invention a donc pour objet une composition dentifrice contenant au moins un abrasif et à titre d'agent épaississant, le produit résultant de l'interaction ionique en milieu aqueux d'un copolymère de cellulose ou d'un dérivé de cellulose greffés par un sel de monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire et d'un polymère anionique carboxylique.

Un autre objet de l'invention est constitué par le procédé de nettoyage des dents mettant en oeuvre cette composition.

D'autres objets de l'invention apparaîtront à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

La composition dentifrice conforme à l'invention, est essentiellement caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme d'un gel crémeux, contenant au moins un abrasif et au moins un agent épaississant qui est un produit résultant de l'interaction ionique en milieu aqueux entre un copolymère de cellulose ou d'un dérivé de cellulose greffés par voie radicalaire avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire et un polymère anionique carboxylique présentant une viscosité capillaire absolue, en dilution dans le diméthylformamide ou le méthanol, à la concentration de 5% et à la température de 30°C, inférieure ou égale à 0,08 Pa.s.

L'épaississant a de préférence une viscosité Epprecht-Drage à 21°C, module 3, mesurée en dilution

dans l'eau à la concentration de 1% égale ou supérieure à 0,450 Pa.s.

5 Le polymère cationique utilisé pour la préparation de l'épaississant est plus particulièrement choisi parmi les polymères de dérivés de cellulose constitués par des hydroxyalkylcelluloses telles que l'hydroxyméthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose greffées par voie radicalaire par un sel de monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire choisi parmi les sels de méthacryloyléthyl-  
10 triméthylammonium, de méthacrylamidopropyltriméthylammonium, de diméthyldiallylammonium, et plus particulièrement les halogénures tels que les chlorures ou bien des méthosulfates.

15 Des produits particulièrement préférés sont constitués par le copolymère d'hydroxyéthylcellulose greffé par voie radicalaire par du chlorure de diallyl diméthylammonium, vendu sous la dénomination "CELQUAT L 200" ou "CELQUAT H 100" par la Société NATIONAL STARCH ou encore appelés dans le dictionnaire CTPA  
20 "Polyquaternium 4". Ces polymères ont, en dilution dans l'eau, à la concentration de 1% et à la température de 30°C, une viscosité capillaire absolue de l'ordre de 0,01 Pa.s pour le produit commercialisé sous la dénomination "CELQUAT L 200" et de 0,02 Pa.s pour le  
25 produit commercialisé sous la dénomination "CELQUAT H 100".

30 Les polymères anioniques utilisés conformément à l'invention, sont des polymères anioniques carboxyliques ayant un poids moléculaire compris entre 500 et 3.000.000 et plus particulièrement entre 1.000 et 3.000.000. Ce sont de préférence des polymères filmogènes. Des polymères anioniques particulièrement préférés sont choisis parmi :

a) les homopolymères de l'acide méthacrylique présentant un poids moléculaire déterminé par diffusion de la lumière supérieur à 20.000;

b) les copolymères de l'acide méthacrylique avec l'un des monomères suivants :

- acrylate ou méthacrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

- un dérivé d'acrylamide tel que plus particulièrement le N,N-diméthylacrylamide, la diacétoneacrylamide, le N-tert.-butylacrylamide;

- l'acide maléique;

- le monomaléate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

- la N-vinylpyrrolidone;

c) les copolymères d'éthylène et d'anhydride maléique tels que les produits vendus sous la dénomination EMA 31 par la Société MONSANTO Cie.

Les polymères anioniques particulièrement préférés pour réaliser l'agent épaississant utilisé conformément à l'invention, sont des copolymères d'acide méthacrylique présentant une viscosité capillaire absolue mesurée en solution dans le diméthylformamide ou le méthanol à la concentration de 5%, à 30°C, comprise entre 0,003 et 0,080 Pa.s, et plus particulièrement le copolymère d'acide méthacrylique et de méthacrylate de méthyle dont la viscosité capillaire absolue mesurée en solution dans le diméthylformamide à la concentration de 5%, est de l'ordre de 0,015 Pa.s; les copolymères d'acide méthacrylique et de monomaléate d'éthyle présentant une viscosité capillaire absolue mesurée en solution dans le diméthylformamide à la concentration de 5%, de l'ordre de 0,013 Pa.s; les copolymères d'acide méthacrylique et de méthacrylate de butyle dont la viscosité capillaire absolue mesurée en solution dans le

méthanol à la concentration de 5% est de l'ordre de 0,010 Pa.s; les copolymères d'acide méthacrylique et d'acide maléique dont la viscosité capillaire absolue mesurée en solution dans le diméthylformamide à la concentration de 5% est de l'ordre de 0,016 Pa.s; les  
5 copolymères d'acide méthacrylique et de diacétone acrylamide dont la viscosité capillaire absolue mesurée en solution dans le méthanol à la concentration de 1% est de l'ordre de 0,009 Pa.s; l'acide polyméthacrylique de poids moléculaire 137.000 dont la viscosité  
10 capillaire absolue mesurée en solution dans le méthanol à la concentration de 5% est de l'ordre de 0,068 Pa.s.

L'épaississant peut être préparé dans les conditions suivantes : on additionne au copolymère de cellulose ou de dérivé de cellulose greffés par voie  
15 radicalaire par un sel de monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire, la quantité d'eau nécessaire pour le solubiliser (solution 1); séparément, on additionne au polymère anionique carboxylique une  
20 quantité d'eau nécessaire pour le solubiliser en favorisant la solubilisation par neutralisation avec un agent alcalinisant classique comme l'ammoniaque ou les alcanolamines (solution 2); on forme ensuite  
25 l'épaississant en additionnant sous agitation à température ambiante la solution 1 dans la solution 2 ou inversement. On forme ainsi un gel. Ce gel peut être formé "in situ" lors de la préparation de la composition.

Pour préparer cet épaississant, le copolymère de cellulose ou du dérivé de cellulose quaternisés est  
30 utilisé dans des proportions comprises entre 0,04 et 6% en poids, et de préférence entre 0,1 et 1,5% en poids par rapport au poids total de la composition; le polymère anionique carboxylique est utilisé à raison de

0,04 à 6% en poids, et de préférence de 0,1 à 1,5% en poids par rapport au poids total de la composition. Le rapport pondéral du polymère cationique au polymère anionique carboxylique est compris entre 1/5 et 5/1, et de préférence compris entre 1/2 et 2/1 et plus particulièrement égal à environ 1.

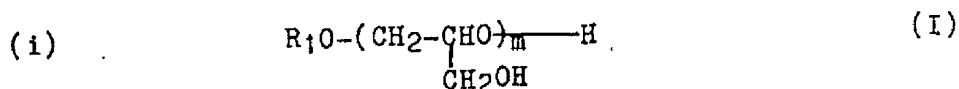
Cet agent épaississant est utilisé dans les compositions dentifrices conformes à l'invention, dans des proportions comprises entre 0,2 et 12% en poids par rapport au poids total de la composition, et de préférence dans des proportions de 0,5 à 3% en poids par rapport au poids total de la composition.

L'agent abrasif est choisi parmi les abrasifs utilisés habituellement dans les compositions dentifrices, tels que les alumines hydratées, le phosphate dicalcique anhydre, le métaphosphate de sodium insoluble, le phosphate dicalcique dihydraté, les aluminosilicates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, dans des proportions comprises entre 5 et 75% en poids par rapport au poids total de la composition.

Un abrasif particulièrement préféré donnant des résultats particulièrement intéressants dans le cadre de l'invention est l' $\alpha$ -alumine trihydratée, utilisée dans des proportions comprises entre 10 et 60%, et de préférence entre 30 et 50% en poids par rapport au poids total de la composition.

Les compositions dentifrices conformes à l'invention peuvent renfermer tous autres ingrédients habituellement utilisés dans ces compositions et plus particulièrement des agents tensio-actifs bien connus en eux-mêmes et utilisés pour ce type d'application. Ces agents tensio-actifs sont en particulier choisis parmi les agents tensio-actifs non ioniques de la famille des poly(hydroxypropyléther) tels que les composés répondant aux définitions suivantes :

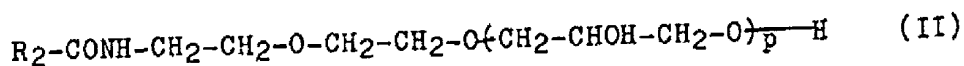




dans laquelle  $R_1$  désigne un radical ou un mélange de radicaux alkyle contenant de 10 à 14 atomes de carbone et  $m$  est un nombre entier ou décimal de 2 à 10, et de préférence de 3 à 6. Ces composés peuvent être préparés selon le procédé décrit dans le brevet français 1 477 048 ou le brevet américain 3 578 719.

(ii) Les composés préparés par condensation en catalyse alcaline de 2 à 10 moles et de préférence de 2,5 à 6 moles de glycidol sur un alpha-diol ou un mélange d'alpha-diols en  $C_{10}$ - $C_{14}$ , à la température de 120-180°C et de préférence de 140 à 160°C, le glycidol étant ajouté lentement. De tels produits sont préparés suivant les procédés décrits dans le brevet FR-A-2 091 516 ou dans le brevet US-A-3 821 372.

(iii) Les composés de formule :

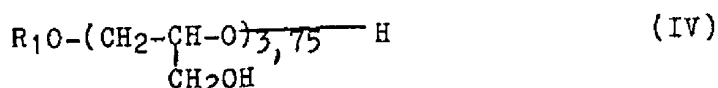
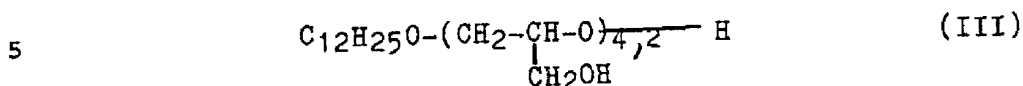


où  $R_2$  désigne un radical ou un mélange de radicaux alkyles et/ou alcényles ayant de 11 à 17 atomes de carbone, et  $p$  désigne un nombre entier ou décimal de 1 à 5, et de préférence de 1,5 à 4. Ces composés peuvent être préparés suivant le procédé décrit dans le brevet FR-A-2 328 763 ou le brevet US-A-4 307 079.

(iv) Les composés préparés par condensation, en catalyse acide, de 2 à 10, et de préférence de 2,5 à 6 moles de glycidol par mole d'alcool ou d'alpha-diol contenant 10 à 14 atomes de carbone, à une température de 50 à 120°C, le glycidol étant ajouté lentement à l'alcool ou à l'alpha-diol. De tels composés peuvent être préparés suivant le procédé décrit dans le

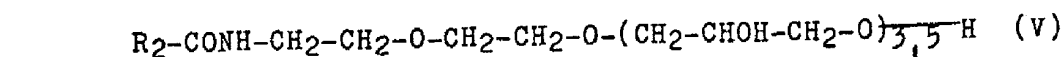
brevet français FR-A-2 169 787.

Les tensio-actifs particulièrement préférés sont ceux dérivés de poly(hydroxypropyléther) répondant aux formules :



10 où  $R_1$  désigne un mélange de radicaux alkyles en  $C_{10}H_{21}$  et  $C_{12}H_{25}$ , et

les composés préparés par condensation en catalyse alcaline de 3,5 moles de glycidol sur un mélange d'alpha-diols ayant de 11 à 14 atomes de  
15 carbone, suivant le procédé décrit dans le brevet français FR-A-2 091 516 ou dans le brevet US-A-3 821 372 ou les composés de formule :



où  $R_2$  désigne un mélange de radicaux alkyle ou alkényle, choisis parmi les radicaux  $C_{11}H_{23}$  et  $C_{13}H_{27}$  ou les radicaux dérivés des acides gras du coprah ou de l'acide oléïque.

25 Les composés particulièrement préférés sont ceux obtenus par condensation de 3,5 moles de glycidol sur un mélange d'alpha-diols en  $C_{11}-C_{14}$  et préparés selon les brevets FR-A-2 091 516 ou US-A-3 821 372.

30 Ces agents tensio-actifs sont utilisés dans les gels conformes à l'invention, dans des concentrations généralement comprises entre 0,1 et 4% en poids, et de préférence entre 0,2 et 2% en poids par

rapport au poids total de la composition.

Les compositions peuvent également contenir un ou plusieurs agents bactéricides destinés à combattre la formation de la plaque dentaire, et plus particulièrement des composés azotés cationiques parmi lesquels on peut citer à titre d'exemple :

le chlorure de diisobutyl phénoxyéthoxyéthyl diméthyl benzyl ammonium; le bromure de dodécyl triméthyl ammonium; le bromure de dodécyl diméthyl(2-phénoxyéthyl)ammonium; le chlorure de benzyl diméthyl stéarylammonium; le chlorure de cétyle pyridinium; le 5-amino 1,3-bis(2-éthyl hexyl)5-méthyl hexahydroxypyrimidine quaternisé; le bromure de triméthyle cétyle ammonium; le bromure d'alkyle diméthyl hydroxyéthyle ammonium (où alkyle désigne un mélange de radicaux dérivés des acides gras du coprah); la chlorhexidine; l'alexidine; les amines tertiaires aliphatiques cationiques.

Ces agents bactéricides sont généralement utilisés dans des proportions de 0,005 à 10% en poids et de préférence de 0,05 à 2% en poids par rapport au poids total de la composition.

Les gels dentifrices conformes à l'invention peuvent également contenir un agent humectant dans des proportions de 10 à 80% par rapport au poids total de la composition. Un tel agent humectant est choisi par exemple parmi la glycérine, le sorbitol, le propylène glycol, les polyéthylèneglycols de faible poids moléculaire, tel que le polyéthylène glycol 400 ou le polyéthylèneglycol 2000.

Ces compositions peuvent contenir des agents édulcorants à une concentration comprise entre 0,1 et 2% en poids par rapport au poids total de la composition.

A titre d'agent édulcorant, on peut citer le saccharose, le lactose, le fructose, le xylitol, le cyclamate de sodium, le maltose, le saccharinate de sodium.

5 Elles peuvent renfermer un agent conservateur en une quantité comprise entre 0,01 et 0,5% en poids par rapport au poids total de la composition tel que par exemple le formol et ses dérivés, le parahydroxybenzoate de méthyle, le parahydroxybenzoate de propyle, etc...

10 Des agents aromatisants pouvant être introduits dans les compositions conformes à l'invention, sont utilisés de préférence dans des proportions de 0,5 à 5% en poids par rapport au poids total de la composition. A titre de substances  
15 aromatisantes, on peut citer les essences de menthe (crépue ou poivrée), d'anis, d'eucalyptus, de cannelle, de girofle, de sauge, de réglisse, d'essences de fruits tels que de citron, d'orange, de mandarine et de fraise ou éventuellement le salicylate de méthyle.

20 Le pH de ces compositions est ajusté dans des gammes habituelles et plus particulièrement comprises entre 6 et 9 et de préférence entre 7 et 8,5. Il est mesuré de façon habituelle à partir d'une dispersion à 20% de pâte dans l'eau.

25 Il est généralement nécessaire d'ajouter des agents acidifiants et l'on peut citer à titre d'exemple l'acide citrique, l'acide benzoïque, le phosphate monosodique et le phosphate disodique.

30 Les gels dentifrices contiennent selon un mode de réalisation préféré, un agent anti-carie connu en lui-même et plus particulièrement des vecteurs d'ions fluorure. Parmi ces derniers, on peut citer à titre d'exemple les fluorures minéraux solubles, tels que le fluorure de sodium, de potassium, de calcium, d'ammonium, de zinc, d'étain, de cuivre, de baryum; le

fluorosilicate de sodium ou d'ammonium; le monofluorophosphate de sodium ou d'aluminium, le difluorophosphate d'aluminium, le fluorozirconate de sodium. Les composés fluorés les plus couramment utilisés sont le fluorure de sodium, le monofluorophosphate de sodium et leurs mélanges.

Le vecteur d'ions fluor est utilisé à une concentration telle que la teneur en ion fluor ne dépasse pas 1500 ppm. A titre d'exemple, les concentrations utilisées sont, pour le fluorure de sodium, comprises entre 0,05 et 0,25% et pour le monofluorophosphate de sodium, comprises entre 0,2 et 0,8% en poids.

Le procédé de traitement ou de nettoyage des dents consiste à appliquer à l'aide d'une brosse la composition telle que définie ci-dessus et à faire suivre, après brossage, d'un rinçage.

Les exemples suivants sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant la limiter.

EXEMPLE 1

On prépare le gel crème dentifrice de composition suivante :

- |    |  |             |
|----|--|-------------|
| 5  | - Copolymère acide méthacrylique/monomaléate d'éthyle (72/28) en solution aqueuse à 5% de MA neutralisé par l'amino-2 méthyl-2 propanol-1  | 0,5 g MA    |
|    | - Alumine SH 100 de RHONE POULENC  | 54,0 g      |
| 10 | - Copolymère d'hydroxyéthylcellulose greffé par voie radicalaire par du chlorure de diallyldiméthylammonium, vendu sous la dénomination "CELQUAT L 200" par la Société NATIONAL STARCH, en solution aqueuse à 5% | 0,5 g MA    |
| 15 | - Tensio-actif non ionique préparé par condensation en catalyse alcaline de 3,5 moles de glycidol sur un mélange d'alpha-diols ayant de 11 à 14 atomes de carbone en solution aqueuse à 10% MA                   | 1,0 g MA    |
| 20 | - Arôme, conservateur  | qs          |
|    | - pH spontané : 7,9  |             |
|    | - Eau  | qsp 100,0 g |

EXEMPLE 2

On prépare le gel crème dentifrice de composition suivante :

- |    |   |             |
|----|---|-------------|
| 5  | - Copolymère acide méthacrylique/monomaléate d'éthyle (72/28) en solution aqueuse à 5% de MA neutralisé par l' amino-2 méthyl-2 propanol-1  | 0,5 g MA    |
|    | - Alumine SH 100  | 54,0 g      |
| 10 | - Copolymère d'hydroxyéthylcellulose greffé par voie radicalaire par du chlorure de diallyldiméthylammonium, vendu sous la dénomination "CELQUAT. L 200" par la Société NATIONAL STARCH, en solution aqueuse à 5% | 0,5 g MA    |
| 15 | - Tensio-actif non ionique préparé par condensation en catalyse alcaline de 3,5 moles de glycidol sur un mélange d'alpha-diols ayant de 11 à 14 atomes de carbone en solution aqueuse à 20% MA                    | 2,0 g MA    |
| 20 | - Arôme, conservateur   | qs          |
|    | - pH spontané : 7,7   |             |
|    | - Sorbitol à 70% en solution aqueuse  | qsp 100,0 g |

EXEMPLE 3

On prépare le gel crème dentifrice de composition suivante :

- |    |  |             |
|----|--|-------------|
| 5  | - Copolymère acide méthacrylique/méthacrylate de butyle 65/35 en solution aqueuse à 5% de MA neutralisé par l' amino-2 méthyl-2 propanol-1   | 0,5 g MA    |
|    | - Alumine SH 100 de RHONE POULENC  | 54,0 g      |
| 10 | - Copolymère d'hydroxyéthylcellulose greffé par voie radicalaire par du chlorure de diallyldiméthylammonium, vendu sous la dénomination "CELQUAT L 200" par la Société NATIONAL STARCH, en solution aqueuse à 5% | 0,5 g MA    |
| 15 | - Tensio-actif non ionique préparé par condensation en catalyse alcaline de 3,5 moles de glycidol sur un mélange d'alpha-diols ayant de 11 à 14 atomes de carbone en solution aqueuse à 10% MA                   | 1,0 g MA    |
| 20 | - Arôme, conservateur  | qs          |
|    | - pH : 7,5   |             |
|    | - Eau  | qsp 100,0 g |



EXEMPLE 4

On prépare le gel crème dentifrice de composition suivante :

- |    |  |             |
|----|--|-------------|
| 5  | - Copolymère acide méthacrylique/diacétone acrylamide 50/50 en solution aqueuse à 5% de MA neutralisé par l' amino-2 méthyl-2 propanol-1   | 0,5 g MA    |
|    | - Alumine SH 100 de RHONE POULENC  | 54,0 g      |
| 10 | - Copolymère d'hydroxyéthylcellulose greffé par voie radicalaire par du chlorure de diallyldiméthylammonium, vendu sous la dénomination "CELQUAT L 200" par la Société NATIONAL STARCH, en solution aqueuse à 5% | 0,5 g MA    |
| 15 | - Tensio-actif non ionique préparé par condensation en catalyse alcaline de 3,5 moles de glycidol sur un mélange d'alpha-diols ayant de 11 à 14 atomes de carbone en solution aqueuse à 10% MA                   | 1,0 g MA    |
| 20 | - Arôme, conservateur  | qs          |
|    | - pH : 7,6   | ,           |
|    | - Eau  | qsp 100,0 g |

EXEMPLE 5

On prépare le gel crème dentifrice de composition suivante :

- |    |  |             |
|----|--|-------------|
| 5  | - Copolymère acide méthacrylique/méthacrylate de méthyle 50/50 en solution aqueuse à 5% de MA neutralisé par l' amino-2 méthyl-2 propanol-1  | 0,4 g MA    |
|    | - Alumine SH 100 de RHONE POULENC  | 54,0 g      |
| 10 | - Copolymère d'hydroxyéthylcellulose greffé par voie radicalaire par du chlorure de diallyldiméthylammonium, vendu sous la dénomination "CELQUAT L 200" par la Société NATIONAL STARCH, en solution aqueuse à 5% | 0,4 g MA    |
| 15 | - Tensio-actif non ionique préparé par condensation en catalyse alcaline de 3,5 moles de glycidol sur un mélange d'alpha-diols ayant de 11 à 14 atomes de carbone en solution aqueuse à 10% MA                   | 1,0 g MA    |
| 20 | - Arôme, conservateur  | qs          |
|    | - pH : 7,6   |             |
|    | - Eau  | qsp 100,0 g |

EXEMPLE 6

On prépare le gel crème dentifrice de composition suivante :

- |    |  |             |
|----|--|-------------|
| 5  | - Acide polyméthacrylique PM 137 000 en solution aqueuse à 5% de MA neutralisé par l' amino-2 méthyl-2 propanol-1  | 0,3 g MA    |
|    | - Alumine SH 100 de RHONE POULENC  | 54,0 g      |
| 10 | - Copolymère d'hydroxyéthylcellulose greffé par voie radicalaire par du chlorure de diallyldiméthylammonium, vendu sous la dénomination "CELQUAT L 200" par la Société NATIONAL STARCH, en solution aqueuse à 5% | 0,3 g MA    |
| 15 | - Tensio-actif non ionique préparé par condensation en catalyse alcaline de 3,5 moles de glycidol sur un mélange d'alpha-diols ayant de 11 à 14 atomes de carbone en solution aqueuse à 10% MA                   | 1,0 g MA    |
| 20 | - Arôme, conservateur  | qs          |
|    | - pH : 7,5   |             |
|    | - Eau  | qsp 100,0 g |

EXEMPLE 7

5 On prépare le gel crème dentifrice de composition suivante :

- Copolymère acide méthacrylique/  
acide maléique 70/30 en solution  
aqueuse à 5% MA neutralisé par  
10 1' amino-2 méthyl-2 propanol-1 0,4 g MA
- Copolymère d'hydroxyéthylcellulose  
greffé par voie radicalaire par du  
chlorure de diallyldiméthyl ammonium,  
vendu sous la dénomination CELQUAT  
15 H 100 par la Société NATIONAL STARCH,  
en solution aqueuse à 5% 0,6 g MA
- Phosphate dicalcique anhydre 45,0 g
- Tensio-actif non ionique de formule :  
20 
$$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}-(\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2\text{OH}}{\text{CH}}-\text{O})_{4,2}-\text{H}$$
  
en solution aqueuse à 10% MA 1,3 g MA
- Arôme, conservateur qs
- pH spontané : 6,85
- Eau qsp 100,0 g

EXEMPLE 8

On prépare le gel crème dentifrice de composition suivante :

5

- Copolymère éthylène/acide maléique  
en solution aqueuse à 1% MA neutralisé  
par 1' amino-2 méthyl-2 propanol-1 0,15 g MA

10

- Copolymère d'hydroxyéthylcellulose  
greffé par voie radicalaire par du  
chlorure de diallyldiméthyl ammonium,  
vendu sous la dénomination CELQUAT  
H 100 par la Société NATIONAL STARCH,  
en solution aqueuse à 5% 0,3 g MA

15

- Alumine SH 100 50,0 g  
- Tensio-actif non ionique de formule :  
 $R-CONH-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-O-(CH_2-CHOH-CH_2-O)_{3,5}H$   
où R désigne le mélange suivant de  
radicaux alkyles et alcényles :

20

35%  $C_{12}H_{25}$  - 15%  $C_{14}H_{29}$  - 15% radicaux  
oléyles - 35% radicaux dérivés des  
acides gras du coprah en solution  
aqueuse à 10% 1,5 g MA

25

- Arôme, conservateur qs  
- pH spontané : 7,75  
- Eau qsp 100,0 g

EXEMPLE 9

On prépare le gel crème dentifrice de composition suivante :

- 5
- Copolymère acide méthacrylique/  
N-vinylpyrrolidone 80/20 en solution  
aqueuse à 5% MA neutralisé par  
l' amino-2 méthyl-2 propanol-1 0,5 g MA
  - 10 - Copolymère d'hydroxyéthylcellulose  
greffé par voie radicalaire par du  
chlorure de diallyldiméthyl ammonium,  
vendu sous la dénomination CELQUAT  
H 100 par la Société NATIONAL STARCH,  
15 en solution aqueuse à 5% 0,5 g MA
  - Phosphate dicalcique anhydre 45,0 g
  - Tensio-actif non ionique de formule :  
 $R-CONH-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-O-(CH_2-CHOH-CH_2-O)_{3,5}H$   
où R désigne le mélange suivant de  
20 radicaux alkylés et alcényles :  
35%  $C_{12}H_{25}$  - 15%  $C_{14}H_{29}$  - 15% radicaux  
oléyles - 35% radicaux dérivés des  
acides gras du coprah en solution  
aqueuse à 10% 0,8 g MA
  - 25 - Arôme, conservateur qs
  - pH spontané : 7
  - Eau qsp 100,0 g

30 Les dentifrices préparés selon les exemples 1  
à 9 présentent une texture de gel crémeux s'exprimant du  
tube en un ruban dont la consistance lui permet de tenir  
sur la brosse sans se déformer. Les pâtes ont un aspect  
lisse et brillant, elles sont homogènes et de viscosité  
constante. Ces gels crémeux présentent par ailleurs un  
35 bon pouvoir moussant, ne communiquant pas d'amertume et  
laissant les dents lisses.

REVENDEICATIONS

1. Composition dentifrice caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme d'un gel crémeux, contenant au moins un agent abrasif et au moins un agent  
5 épaississant, résultant de l'interaction ionique en milieu aqueux entre un polymère cationique constitué par un copolymère de cellulose ou par un dérivé de cellulose greffés par un sel de monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire et un polymère anionique carboxylique ayant  
10 une viscosité capillaire absolue dans le diméthylformamide ou le méthanol à une concentration de 5% et à 30°C, inférieure ou égale à 0,08 Pa.s, cet épaississant ayant une viscosité Epprecht-Drage, module 3, en solution à 1% dans l'eau à 25°C supérieure ou  
15 égale à 0,45 Pa.s.

2. Composition dentifrice selon la revendication 1, caractérisée par le fait que l'agent épaississant résulte de l'interaction ionique entre un  
20 polymère cationique choisi parmi les copolymères d'hydroxyalkylcellulose greffés par voie radicalaire par un sel de monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire choisi parmi les sels de méthacryloyléthyltriméthyl ammonium, de méthacrylamidopropyltriméthylammonium, de diméthyldiallylammonium.

25 3. Composition dentifrice selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que l'agent épaississant résulte de l'interaction ionique dudit polymère cationique avec un polymère anionique carboxylique choisi parmi les homopolymères de l'acide  
30 méthacrylique présentant un poids moléculaire déterminé par diffusion de la lumière supérieure à 20.000, les copolymères de l'acide méthacrylique avec l'un des monomères suivants : un acrylate ou méthacrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un dérivé d'acrylamide, l'acide

maléique, un monomaléate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, la N-vinylpyrrolidone et les copolymères d'éthylène et d'anhydride maléique.

5                   4. Composition dentifrice selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que le rapport pondéral entre ledit polymère cationique et le polymère anionique carboxylique utilisés pour la préparation de l'agent épaississant, est compris entre 1/5 et 5/1.

10                  5. Composition dentifrice selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que l'agent épaississant résulte de l'interaction ionique de 0,04 à 6% de polymère cationique tel que défini dans la revendication 1 et de 0,04 à 6% de polymère anionique carboxylique tel que défini dans la revendication 1.

15                  6. Composition dentifrice selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que l'agent abrasif est choisi parmi l'alumine hydratée, le phosphate dicalcique anhydre, le phosphate dicalcique dihydraté, le métaphosphate de sodium insoluble, les aluminosilicates de métaux alcalins ou alcalino-terreux.

20                  7. Composition dentifrice selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait que l'agent épaississant est utilisé dans des proportions comprises entre 0,2 et 12% en poids par rapport au poids total de la composition.

25                  8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait que l'agent abrasif est présent dans des proportions comprises entre 5 et 75%.

30                  9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée par le fait que l'agent abrasif est l'alumine présente dans des

35

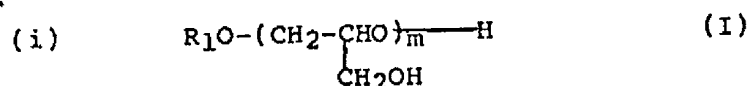


proportions comprises entre 10 et 60% en poids.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée par le fait que la composition contient également un agent tensio-actif.

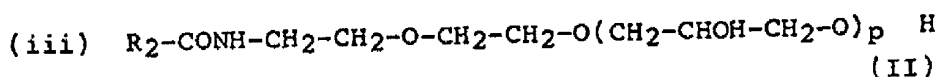
5 11. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que l'agent tensio-actif est choisi parmi les agents tensio-actifs non ioniques de la famille des poly(hydroxypropyléther).

10 12. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 ou 11, caractérisée par le fait que l'agent de surface non ionique de la famille des poly(hydroxypropyléther) est choisi parmi les composés suivants :



15 dans laquelle  $R_1$  désigne un groupement ou un mélange de groupements alkyle contenant 10 à 14 atomes de carbone et  $m$  est un nombre entier ou décimal de 2 à 10,

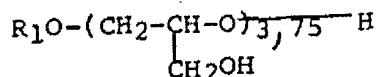
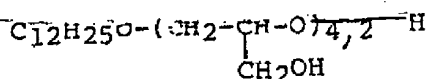
20 (ii) les composés préparés par condensation en catalyse alcaline de 2 à 10 moles de glycidol sur un alpha-diol ou un mélange d'alpha-diols en  $C_{10}-C_{14}$ ,



25 dans laquelle  $R_2$  désigne un radical ou un mélange de radicaux alkyle et/ou alkényle ayant 11 à 17 atomes de carbone et  $p$  désigne un nombre entier ou décimal de 1 à 5,

30 (iv) des composés préparés par condensation, en catalyse acide de 2 à 10 moles de glycidol par mole d'alcool ou d'alpha-diol contenant de 10 à 14 atomes de carbone.

35 13. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que l'agent tensio-actif non ionique est choisi parmi les composés suivants :

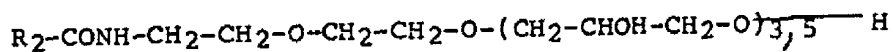


5

dans laquelle R<sub>1</sub> désigne un mélange de groupements alkyle C<sub>10</sub>H<sub>21</sub> et C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>,

les composés préparés par condensation en catalyse alcaline de 3,5 moles de glycidol sur un mélange d'alpha-diols ayant 11 à 14 atomes de carbone,

10



15

dans laquelle R<sub>2</sub> désigne un mélange de radicaux alkyle en C<sub>11</sub>H<sub>23</sub> et C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>, les radicaux alkyle et alkényle dérivés des acides gras du coprah et de l'acide oléique.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus des agents bactéricides azotés cationiques.

20

15. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus des agents édulcorants, des humectants, des conservateurs, des aromatisants et/ou des vecteurs d'ions fluor.

25

16. Procédé de nettoyage des dents, caractérisé par le fait que l'on applique sur les dents à l'aide d'une brosse au moins une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 15 et qu'on rince après nettoyage.

30



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE

établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2  
de la loi belge sur les brevets d'invention  
du 28 mars 1984

Numero de la demande  
nationale

BE 8701048  
B0 430

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
A	GB-A-2 140 691 (L'OREAL) * En entier * ---	1-16	
A	GB-A-2 136 689 (L'OREAL) * En entier * -----	1-16	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			A 61 K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
09-02-1988		FISCHER J. P.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
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 antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.

BE 8701048

B0 430

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.  
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 04/03/88  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB-A- 2140691	05-12-84	FR-A, B 2546751	07-12-84
		DE-A- 3420348	06-12-84
		BE-A- 899780	29-11-84
		SE-A- 8402782	01-12-84
		NL-A- 8401621	17-12-84
		AU-A- 2885884	06-12-84
		JP-A- 60006609	14-01-85
		LU-A- 84833	21-03-85
		US-A- 4582702	15-04-86
		CA-A- 1220725	21-04-87
		CH-B- 661657	14-08-87
		-----	
GB-A- 2136689	26-09-84	FR-A, B 2542997	28-09-84
		DE-A- 3410842	27-09-84
		BE-A- 899237	24-09-84
		SE-A- 8401602	24-09-84
		NL-A- 8400929	16-10-84
		LU-A- 84708	14-11-84
		JP-A- 59231008	25-12-84
		US-A- 4591610	27-05-86
		CA-A- 1205749	10-06-86
		CH-B- 659389	30-01-87
		-----	

EPO FORM P063

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82