



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<p>(51) Classification internationale des brevets ⁷ : A61K</p>	<p>A2</p>	<p>(11) Numéro de publication internationale: WO 00/27338 (43) Date de publication internationale: 18 mai 2000 (18.05.00)</p>
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/02725 (22) Date de dépôt international: 8 novembre 1999 (08.11.99) (30) Données relatives à la priorité: 98/14231 9 novembre 1998 (09.11.98) FR (71) Déposant: RHODIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR). (72) Inventeurs: DROMARD, Adrien; 24, rue Vendôme, F-69006 Lyon (FR). LAVALT, Sylvie; 18, cours André Philip, F-69100 Villeurbanne (FR). (74) Mandataire: FABRE, Madeleine-France; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).</p>	<p>(81) Etats désignés: AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CU, CZ, EE, GD, GE, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UZ, VN, YU, ZA, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Publiée <i>Sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport.</i></p>	
<p>(54) Title: FLUORINATED TOOTHPASTE COMPOSITION COMPRISING CALCIC MATERIAL ABRASIVE PARTICLES COMPATIBLE WITH FLUORINE (54) Titre: COMPOSITION DENTRIFICE FLUORÉE COMPRENANT DES PARTICULES ABRASIVES DE MATÉRIAU CALCIQUE COMPATIBLES AVEC LE FLUOR (57) Abstract The invention concerns toothpaste compositions comprising abrasive particles based on solid calcic type material and at least a fluorinated agent. The particles are formed by a core based on calcic material (e.g. Ca carbonate) coated with a cortex comprising at least a hydrophobic product containing at least a fatty chain, preferably in C₈-C₂₄, (e.g. Na stearate). The invention also concerns the use of said particles in toothpaste. (57) Abrégé La présente invention concerne des compositions dentifrices comprenant des particules abrasives à base de matériau solide de nature calcique et au moins un agent fluoré. Les particules sont formées par un cœur à base de matériau calcique (e.g. carbonate de Ca) enrobé par une écorce comportant au moins un produit hydrophobe comprenant au moins une chaîne grasse, de préférence en C₈-C₂₄, (e.g. stéarate de Na). L'invention a également pour objet l'utilisation de ces particules dans des dentifrices.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

**COMPOSITION DENTIFRICE FLUOREE COMPRENANT DES
PARTICULES ABRASIVES DE MATERIAU CALCIQUE COMPATIBLES
AVEC LE FLUOR.**

5 Le domaine de la présente invention est celui des compositions dentifrices et plus précisément de la formulation de celles-ci à l'aide de différents ingrédients actifs dans le nettoyage et le blanchiment des dents ainsi que dans la lutte contre les caries. On s'intéresse plus particulièrement dans le cadre de l'invention aux agents abrasifs et aux agents fluorés.

10 La présente invention concerne des compositions dentifrices comprenant au moins un agent abrasif formé par des particules abrasives constituées par un matériau solide à base de calcium et au moins un agent fluoré, la compatibilité entre l'agent abrasif et l'agent fluoré étant significativement améliorée.

15 L'invention a également pour objet l'utilisation, comme ingrédient, notamment comme agent abrasif, dans les compositions dentifrices, de particules abrasives comprenant un coeur en matériau calcique abrasif revêtu d'une écorce hydrophobe de compatibilisation avec le fluor.

20 Classiquement, les dentifrices comprennent un ou plusieurs matériaux abrasifs destinés à intervenir dans le nettoyage mécanique des dents. Ces matériaux abrasifs sont des poudres de particules insolubles ayant une dureté et une forme définies. Les matériaux calciques tels que le carbonate de calcium et le phosphate dicalcique sont ainsi couramment utilisés dans les compositions dentifrices comme agents abrasifs participant à l'élimination mécanique de la plaque dentaire lors du brossage des dents. Le carbonate de calcium (CC) d'origine naturelle (craie) ou
25 d'origine synthétique (carbonate de calcium précipité -CCP -) est l'un des abrasifs dentaires les plus anciens; Hormis ces abrasifs calciques, la silice est elle aussi largement employée dans les dentifrices comme abrasif voire comme épaississant.

30 Il est bien connu que le fluor pour autant qu'il soit sous forme de fluorure a pour vertu de se lier chimiquement, sous forme de fluorure, avec l'émail (ou hydroxy-apatite : $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) pour le transformer en fluoroapatite. Cet émail fluoré est ainsi beaucoup plus résistant à l'attaque de la plaque dentaire, qui intervient, notamment, par solubilisation en milieu acide. Il en résulte une meilleure prévention des caries.

Dans les dentifrices, les produits pourvoyeurs de fluorure sont généralement le monofluorophosphate de sodium (MFP) et le fluorure de sodium (NaF).

La présence de fluorures pose le problème de leur compatibilité avec les abrasifs à base de calcium (carbonate de calcium par exemple), qui, du fait de leur propriétés de surface et de leur aptitude à piéger les fluorures sous forme de complexes insolubles,
5 prive le dentifrice de son ingrédient fluoré sous forme active, d'où une perte d'efficacité thérapeutique vis-à-vis des caries.

Ce problème récurrent de compatibilité abrasif calcique/fluor dans les dentifrices s'est vu proposer une esquisse de solution décrite dans la demande de brevet français n° 2 747 569 au nom de la demanderesse et concernant une
10 composition dentifrice comprenant un abrasif ou additif à base de silice et de carbonate de calcium, compatible avec le fluor. L'abrasif à base de silice est ici constitué de particules comprenant une écorce de silice active dense et un coeur de carbonate de calcium. Cette écorce contient éventuellement, à l'état adsorbé, un agent
15 stabilisant des ions Ca^{2+} (phosphate de métal alcalin). Cette proposition technique est intéressante mais le procédé de dépôt d'une écorce de silice sur des cristaux de carbonate de calcium est relativement sophistiqué. Enfin, les fabricants de dentifrice seraient certainement preneurs d'un ingrédient abrasif encore plus économique.

Face à une telle problématique et dans cet état de la technique, la
20 demanderesse s'est fixée pour objectif essentiel de mettre au point un abrasif calcique pulvérulent pour dentifrice ayant une compatibilité accrue vis-à-vis du fluor et plus précisément une compatibilité \geq à 90%, dans le cas où l'agent fluoré est du fluorure de sodium (NaF) ou du monofluorophosphate de sodium (MFP).

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir une composition
25 dentifrice comprenant des particules abrasives à base de matériaux calciques solides, tels que le CaCO_3 ou le phosphate dicalcique, présentant une forte compatibilité avec le fluor sans que cela ne soit au détriment du pouvoir abrasif.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir une composition
30 dentifrice comprenant des particules abrasives de nature calcique compatibles avec le fluor et qui soient économiques et simples à obtenir.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de proposer une utilisation des particules susvisées dans des formulations dentifrices fluorées au sein desquelles l'action du fluor n'est pas entravée par l'abrasif.

Après de longues et laborieuses recherches et expérimentations, la demanderesse est parvenue à atteindre, de manière tout à fait surprenante et inattendue, tous les objectifs énoncés ci-dessus, parmi d'autres, en proposant d'empêcher le contact entre, d'une part, les ions Ca^{2+} des particules cristallines de matériau calcique et, d'autre part, les ions fluorures susceptibles d'être présents dans les compositions dentifrices, en réalisant un enrobage (traitement de surface) desdites particules à l'aide d'un produit hydrophobe, de préférence un produit organique hydrophobe.

D'où il s'ensuit que l'invention concerne, en premier lieu, une composition dentifrice comportant des particules abrasives comprenant un matériau solide à base de calcium et au moins un agent fluoré,

caractérisée en ce que les particules d'abrasif sont formées par un coeur à base de matériau calcique enrobé par une écorce comportant au moins un produit hydrophobe comprenant au moins une chaîne grasse, de préférence en C_8 - C_{24} .

En prévoyant ainsi une barrière hydrophobe disposée à la surface des particules abrasives calciques, la demanderesse a constaté une amélioration très significative de la compatibilité desdites particules enrobées vis-à-vis du fluor.

Avantageusement le produit hydrophobe est choisi dans le groupe comprenant :

- les acides gras et les sels d'acide gras et de contre-anion(s), d'une part, appartenant au groupe comprenant les ions issus des métaux alcalins, des métaux alcalino-terreux à l'exclusion du calcium, l'ion ammonium et leurs mélanges et, d'autre part, ayant moins d'affinité pour l'anion carboxylique que le calcium;
- les alcools gras ;
- ou les esters gras, de préférence :
 - les triglycérides naturels et plus préférentiellement encore ceux contenus dans l'huile de coco, de soja, de lin, de palme, de tournesol ou de graines de cotons;
 - les esters de glycérol et d'acides gras;
 - les esters de glycérol et d'acides gras;
 - les esters de glycérol mono et diacétylés d'acides gras;
 - les glycérides hémisynthétiques;

- les sucroglycérides;
- les sucroesters d'acide gras;
- et leurs mélanges;

le sous-groupe comprenant les acides gras et leurs sels étant tout spécialement
5 préféré.

En effet, les acides gras et plus particulièrement leurs sels, tels que définis supra, ont pour atout notable supplémentaire, leur capacité à piéger les ions Ca^{2+} et à empêcher leur diffusion en milieu aqueux. Cet effet se cumule à l'effet barrière susvisé.

De préférence, le matériau solide à base de calcium des particules
10 abrasives est du carbonate de calcium et/ou du phosphate dicalcique, sachant que le carbonate de calcium est plus préférentiellement retenu.

Au sens du présent exposé, la compatibilité des particules abrasives vis-à-vis du fluor s'entend comme le rapport exprimé en % de C/Co, C représentant la concentration en ions fluor d'un milieu liquide comprenant les particules abrasives de
15 nature calciqie et un agent fluoré (MFP ou NAF) après un temps t de mise en contact et Co la concentration initiale au temps t_0 en ions fluor du milieu liquide considéré. La compatibilité permet d'évaluer le piégeage des fluorures par le matériau calciqie d'abrasion.

Il est à noter que la compatibilité vis-à-vis du NAF est plus sévère que
20 celle vis-à-vis du MFP. Sans vouloir être lié par la théorie, on suppose que cela est du au fait que dans le MFP, l'ion fluor est intégré dans l'entité anionique PO_3F^{2-} , de sorte que les ions calcium ont probablement moins d'affinité vis-à-vis d'une telle entité que vis-à-vis de l'ion fluor tel qu'il existe dans le NaF.

Or, il se trouve que les particules abrasives calciqies -de préférence
25 $CaCO_3$ - de la composition dentifrice selon l'invention sont douées d'une compatibilité vis-à-vis du NaF qui peut atteindre 98%. Ceci est extrêmement révélateur des très grandes performances induites par l'invention.

Ce gain est d'autant plus intéressant qu'il est obtenu sans que les propriétés d'abrasion s'en trouvent affectées.

30 Suivant une caractéristique préférée de la composition dentifrice de l'invention, l'écorce des particules de CC est à base de stéarate de sodium, de potassium ou de lithium, le stéarate de sodium étant tout spécialement préféré.

Selon l'invention, l'écorce hydrophobe est donc formée par un produit organique et plus spécialement par un sel d'acide carboxylique à longue chaîne hydrocarbonée apolaire. Ces acides carboxyliques peuvent comporter une ou plusieurs fonctions carboxyliques. Comme en témoigne le choix privilégié du stéarate de sodium, les acides monocarboxyliques sont préférés. Comme autres
5 exemples d'acides gras dont les sels e.g. de métaux alcalins sont susceptibles d'être utilisés dans le cadre de l'invention, on peut citer les acides gras saturés à longue chaîne et de préférence ceux dont la longueur de chaîne est comprise entre environ 9 et 21 atomes de carbone, tels que l'acide caprique, l'acide laurique, l'acide tridécylique, l'acide myristique, l'acide palmitique ou l'acide béhénique. Il est
10 possible que lesdits acides soient sous forme salifiée, de préférence sous forme sodée. Il est à noter qu'il peut y avoir des mélanges d'acides gras parmi lesquels se trouvent des acides insaturés, par exemple l'acide oléique mais en quantité minoritaire.

Conformément à l'invention, il est préférable que le cation du sel d'acide d'enrobage, ait moins d'affinité pour l'anion carboxylique que le calcium, de façon à ce que les particules de CC, CCP ou phosphate dicalcique attirent à elles le plus grand nombre d'anions carboxyliques à longue chaîne hydrocarbonée, qui forment ainsi une barrière hydrophobe efficace entre le fluor d'une part et le calcium d'autre
20 part.

Outre l'aspect qualitatif, la composition dentifrice selon l'invention est quantitativement caractérisée en ce que le taux d'enrobage T_e des particules défini par le rapport de $\frac{\text{masse de l'écorce}}{\text{masse totale coeur} + \text{écorce des particules}} \times 100$, et donné ci-après en % poids sec :

25 $0,1 \leq T_e \leq 30$

de préférence $0,5 \leq T_e \leq 40$

et plus préférentiellement encore $1 \leq T_e \leq 15$

Il est clair que le taux d'enrobage T_e est préférablement adapté à la surface spécifique des particules de matériau calcique à enrober, de préférence de CaCO_3 . Plus cette surface spécifique est importante plus le taux d'enrobage doit être
30 augmenté en conséquence pour assurer l'uniformité de l'enrobage.

Par ailleurs, on sait que la surface spécifique des particules ne doit pas dépasser une certaine limite, au-delà de laquelle leur taille sera trop faible pour qu'elles aient encore des propriétés abrasives. Tout le problème est donc de trouver un compromis entre le taux d'enrobage Te, la surface spécifique et la taille des
5 particules de matériau calcique solide, de préférence de CC ou CCP.

Conformément à l'invention, il est apparu avantageux que les particules abrasives de la composition dentifrice soient obtenues à partir de particules de matériau calcique, de préférence de CC ou CCP, dont la surface spécifique BET est de l'ordre de 1 à 40 m²/g, de préférence de l'ordre de 2 à 15 m²/g.
10 La surface spécifique BET est déterminée selon la méthode de BRUNAUER-EMET-TELLER décrite dans "The journal of the American Chemical Society", Vol. 60, page 309, février 1938 et correspondant à la norme NFT 45007 (novembre 1987).

Dans le mode préféré de réalisation de l'invention, conformément auquel les particules abrasives présentent un coeur en carbonate de calcium, il convient de
15 noter que ce carbonate de calcium peut être du carbonate précipité (CCP) de type aragonite ou calcite, ou bien encore un carbonate naturel CC pulvérulent obtenu par broyage. Ce CCP ou ce CC peut présenter différentes formes cristallines (par exemple rhombic scalénohédrique ou aragonite). Il peut s'agir des CCP de la Société STURGE : CALOFORT U, CALOPAQUE F STURCAL, F, H ou L; des CCP de la
20 Société SCHAEFER : LIGHT PPC ou DENSE PCC; ou bien encore des CC naturels de la Société OMYA : DURCAL 2 ou SETACARB OG.

Avant enrobage, les particules abrasives de matériaux calciques CCP ou CC par exemple, ont de préférence un diamètre médian de l'ordre de 0,5 µm à 20 µm. Suivant une caractéristique intéressante de l'invention, la granulométrie des particules
25 abrasives enrobées, donnée par le D₅₀ en µm, est comprise entre 0,5 et 30, de préférence entre 1 et 20.

L'enrobage des particules n'a pas un effet nuisible sur leur pouvoir abrasif; bien au contraire, les particules abrasives enrobées ont une abrasivité RDA de l'ordre de 20 à 250, de préférence de l'ordre de 30 à 200.
30 L'abrasivité RDA ("Radioactive Dentine Abrasion") est mesurée selon la méthode décrite par J.J. HEFFERREN dans "Journal of Dental Research", Vol. 55 (4), page 563, 1976.

On a vu ci-dessus que les particules abrasives enrobées conformes à l'invention sont particulièrement compatibles vis-à-vis de l'acide monofluorophosphorique MPF et vis-à-vis du fluorure de sodium NaF. Il en résulte que l'agent fluoré compris dans la composition dentifrice de l'invention est, de préférence, un sel de l'acide monofluorophosphorique MFP et/ou un fluorure de métal alcalin. De manière plus préférée encore, l'agent fluoré est un sel de sodium, potassium, lithium, calcium, aluminium ou ammonium de l'acide monofluorophosphorique ou du fluorure de sodium.

Par ailleurs, les inventeurs ont eu le mérite de mettre en évidence qu'il est tout à fait intéressant, au regard de la compatibilité des particules calciques enrobées par un produit hydrophobe (e.g. stéarate de Na) vis-à-vis du fluor, que la composition dentifrice comporte également au moins un tensioactif.

Sans que cela ne soit limitatif, on peut donner quelques détails sur la composition quantitative du dentifrice selon l'invention en indiquant que celui-ci contient :

- de préférence de l'ordre de 5 à 40%, et plus préférentiellement encore de l'ordre de 5 à 35% de son poids, de particules abrasives comprenant un coeur de matériau calcique, de préférence de carbonate de calcium et une écorce de produit hydrophobe comprenant au moins une chaîne grasse, de préférence en C₈-C₂₄, particulièrement d'un sel d'acide gras et plus particulièrement encore de stéarate de Na,
- et un composé fluoré en une quantité correspondant à une concentration de l'ordre de 0,005 à 3%, de préférence de l'ordre de 0,1 à 1% en poids de fluor.

Avantageusement, la composition dentifrice peut contenir en outre :

- des agents tensioactifs anioniques, non anioniques, amphotères ou zwitterioniques, à raison d'environ 0,1 à 10%, de préférence d'environ 1 à 5% en poids,
- de l'eau à raison d'environ 5 à 50%, de préférence environ 10 à 40% en poids,
- des agents humectants, à raison d'environ 10 à 85%, de préférence de 10 à 70% en poids,

- des agents épaississants à raison de 0,1 à 15% en poids,
- et d'autres ingrédients fonctionnels choisis parmi les abrasifs polissants autres, les agents thérapeutiques, bactéricides, antimicrobiens, anti-plaque, les agents aromatisants, les édulcorants, les colorants, les conservateurs.

A titre d'exemple de tensioactifs, on peut citer :

- les alkyl sulfates en C₈-C₁₈ pouvant éventuellement contenir jusqu'à 10 motifs oxyéthylène et ou oxypropylène (laurylsulfate de sodium notamment)
- alkyl sulfoacétates en C₈-C₁₈ (laurylsulfate de sodium notamment)
- alkyl sulfosuccinates en C₈-C₁₈ (dioctylsulfosuccinate de sodium notamment)
- alkyl sarcosinates en C₈-C₁₈ (laurylsarcosinate de sodium notamment)
- alkyl phosphates en C₈-C₁₈ pouvant éventuellement contenir jusqu'à 10 motifs oxyéthylène et ou oxypropylène
- alkyl éther carboxyliques en C₈-C₁₈ contenant jusqu'à 10 motifs oxyéthylène et ou oxypropylène
les monoglycérides sulfatés....
- * les agents tensio-actifs non-ioniques comme les esters gras de sorbitan éventuellement polyéthoxylés, les acides gras éthoxylés, les esters de polyéthylèneglycol....
- * les agents tensioactifs amphotères comme les bétaines, sulfobétaines.

Les humectants utilisables dans cette composition sont par exemple : le glycérol, le sorbitol, les polytéthylèneglycols, le lactitol, le xylitol...

En pratique, l'agent épaississant peut être à base de silice tel que le TIXOSIL 43[®] commercialisé par RHODIA ou bien encore des polymères utilisés seuls ou en association comme la gomme Xanthane, la gomme guar, les dérivés de la cellulose (Carboxyméthylcellulose, hydroxyéthylcellulose, hydroxypropylcellulose, hydroxypropylméthylcellulose....), des polyacrylates réticulés comme les CARBOPOL[®] distribués par GOODRICH, des alginates ou des carraghénanes, de la VISCARIN[®].

Comme exemples d'ingrédients fonctionnels envisageables pour la composition dentifrice de l'invention, on peut citer :

- 5 * des abrasifs polissants autres, tels que la silice, le carbonate de magnésium, les phosphates de calcium, les oxydes de titane, de zinc ou d'étain, le talc, le kaolin....
- * des agents thérapeutiques bactéricides, anti-microbiens, anti-plaque, comme le citrate de zinc, les polyphosphates, les guanidines, les bis-guanides ou autre composé organique thérapeutique cationique.
- 10 * des agents aromatisants (essence d'anis, de badiane, de menthe, de genièvre, cannelle, girofle, rose), des édulcorants, des colorants (chlorophylle), des conservateurs.

Suivant une variante, la composition dentifrice peut comprendre :

- 15 - des agents stabilisants des ions Ca^{2+} tels que des dérivés hydrosolubles du phosphore comme les phosphates de métaux alcalins (pyrophosphates, orthophosphates, tripolyphosphates, hexamétaphosphates de sodium, potassium, lithium).

Enfin, la composition dentifrice selon l'invention peut se présenter sous différentes formes, par exemple de pâte, de gel, de crème, préparés à l'aide des
20 procédés conventionnels.

Selon un autre de ses aspects, la présente invention concerne également l'utilisation comme ingrédient, notamment comme agent abrasif, dans les compositions dentifrices, de particules abrasives formées par un coeur à base de matériau calcique solide, de préférence de carbonate de calcium, et enrobé par une écorce comportant
25 au moins un produit hydrophobe comprenant au moins une chaîne grasse, de préférence en $\text{C}_8\text{-C}_{24}$.

Avantageusement, le produit hydrophobe est choisi dans le groupe comprenant :

- 30 - les acides gras et les sels d'acide gras et de contre-anion(s), d'une part, appartenant au groupe comprenant les ions issus des métaux alcalins, des métaux alcalino-terreux à l'exclusion du calcium, l'ion ammonium et leurs mélanges et, d'autre part, ayant moins d'affinité pour l'anion carboxylique que le calcium;

- les alcools gras ;
- ou les esters gras, de préférence :
 - les triglycérides naturels et plus préférentiellement encore ceux contenus dans l'huile de coco, de soja, de lin, de palme, de tournesol ou de graines de cotons;
 - les esters de glycérol et d'acides gras;
 - les esters de glycérol et d'acides gras;
 - les esters de glycérol mon et diacétylés d'acides gras;
 - les glycérides hémisynthétiques;
 - les sycroglycérides;
 - les sucroesters d'acide gras;
- et leurs mélanges;

le sous-groupe comprenant les acides gras et leurs sels étant tout spécialement préféré.

- 15 Les avantages de ces particules et notamment leur haute compatibilité vis-à-vis du fluor dans le cadre d'applications dentifrices, ont été largement évoqués ci avant.

Ces particules peuvent être préparées par mise en oeuvre d'un procédé comprenant les étapes essentielles suivantes :

- 20
- mise en présence dans un milieu liquide, de préférence aqueux, un produit hydrophobe comprenant au moins une chaîne, avantageusement en C_8-C_{24} , de préférence un sel d'acide carboxylique - et plus spécialement encore un stéarate de sodium-avec des particules de matériau calcique -de préférence de
 - 25 carbonate de calcium- ;
 - à chauffer et à agiter la bouillie ainsi formée de façon à permettre l'enrobage desdites particules;
 - puis à sécher cette bouillie de manière à éliminer le liquide, à transformer cette bouillie en poudre de particules formées d'un
 - 30 coeur de matériau calcique - de préférence de CC ou CCP enrobé d'une écorce à base de produit hydrophobe - de préférence à base de stéarate de Na-

Un premier mode de mise en oeuvre de ce procédé consiste essentiellement :

- à préparer une solution/suspension de produit hydrophobe, de préférence de sel d'acide carboxylique, et plus préférentiellement encore de stéarate de sodium,
- à maintenir cette solution/suspension sous agitation à une température de préférence comprise entre 5 et 80°C;
- à incorporer une poudre de matériau calcique, -de préférence carbonate de calcium- dans cette solution/suspension;
- à chauffer la bouillie obtenue à une température de préférence comprise entre 50 et 100°C tout en la maintenant sous agitation;
- à sécher cette bouillie de manière à obtenir une poudre de particules abrasives, de préférence en l'étuvant et/ou en l'atomisant.

L'enrobage par mise en contact du matériau calcique, de préférence du carbonate de calcium, avec le produit hydrophobe, de préférence le sel d'acide carboxylique, et plus préférentiellement encore le stéarate de sodium, est effectué pendant plusieurs heures à une température qui peut être de l'ordre de 85°C.

Le séchage par atomisation peut être effectué de manière classique en utilisant de l'air sous pression chauffé à une température comprise entre 100 et 150°C.

Le séchage par étuvage peut succéder ou se substituer à l'atomisation, se déroule en étuve à une température de $100 \pm 20^\circ\text{C}$, de préférence sous vide.

Suivant une variante de ce premier mode de mise en oeuvre, on peut s'affranchir de la préparation d'une solution/suspension de produit hydrophobe de préférence de sel d'acide carboxylique (e.g. stéarate de sodium), en mélangeant simultanément les particules abrasives à enrober, l'enrobant et le milieu liquide.

Un deuxième mode de mise en oeuvre du procédé susvisé, applicable dans le cas où le produit hydrophobe est un sel d'acide carboxylique, de préférence d'acide gras, consiste essentiellement :

- à faire précipiter -de préférence à chaud- le sel d'acide carboxylique, -de préférence le stéarate de Na-, sur des particules de matériau calcique -de préférence de carbonate de calcium-, à partir de l'acide carboxylique et de la base correspondant, -de préférence l'acide stéarique et NaOH-, incorporés sous forme de solutions, dans un conteneur d'enrobage au sein duquel ces

solutions sont mises en présence des particules de matériau calcique, -de préférence de CC- ou CCP- et mélangées aux dites particules de manière à former une bouillie siège de la précipitation;

- 5 - puis à produire la poudre de particules -de préférence de CC ou CCP- enrobées par séchage, avantageusement par étuvage ou atomisation.

En pratique, selon ce deuxième mode de mise en oeuvre, on met en présence de la soude NaOH, de l'acide stéarique et de l'eau. On agite ce mélange et
10 on le chauffe à une température de l'ordre de $90^{\circ} \pm 10^{\circ}\text{C}$, de façon à obtenir une solution titrant 10% en poids de stéarate de sodium. On incorpore ensuite à cette solution une bouillie aqueuse de CCP à 20% en poids/volume chauffée à $45^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$. Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation jusqu'à ce que l'on obtienne
15 l'enrobage des particules de CCP par les chaînes alkylées du stéarate qui forment des queues hydrophobes tout autour desdites particules.

Conformément à une disposition avantageuse de cette utilisation, les particules abrasives enrobées sont mises en oeuvre à raison de 5 à 40% de préférence environ 5 à 40%, de préférence environ 5 à 35% en poids, par rapport à la masse de la composition dentifrice.

20 Il est important de souligner que les particules abrasives à base de matériau calcique, de préférence de CaCO_3 , enrobé par une barrière hydrophobe à base d'un produit hydrophobe ayant au moins une chaîne grasse -avantageusement en C_8 - C_{24} - de préférence à base de sel d'acide carboxylique, et plus préférentiellement encore à base de stéarate de Na, permettent d'atteindre des compatibilités NaF de
25 l'ordre de 98%, et ce de manière simple et économique, notamment en partant de particules cristallines de CaCO_3 de type aragonite, pour un taux d'enrobage de 10%.

Les exemples qui suivent permettront de mieux comprendre l'invention dans tous ses aspects et de faire ressortir tous ses avantages et variantes de réalisation et de mise en oeuvre.

EXEMPLES

EXEMPLE 1 - Préparation des particules abrasives de CCP enrobées par du stéarate de Na

5

1.1 Produits mis en oeuvre(i) CCP

- 10 STURCAL H correspondant à des CCP Aragonite commercialisés par la Société STURGE et dont les caractéristiques physico-chimiques sont données ci-dessous.

STURCAL H	
pH à 5%	9,9
sels sol (%)	0,1
DRT densité relative tassée	0,6
d50(µm)	11,2
Teneur en aragonite (%)	80
Compatibilité avec NaF (%) (20% abrasif - 24h/37°C)	
- eau + NaF	72
- sorb/eau (75/25) + NaF	64
- sorb/eau (75/25) + NaF	45
- sorb/glyc/eau (35/35/30) + Naf	32

- 15 (ii) Enrobant/écorce = stéarate de Na

Stéarate de Na PROLABO.

(iii) eau déminéralisée

20

1.2 Méthodologie

1.2.1 1^{er} mode de mise en oeuvre du procédé - variante A

Taux d'enrobage $T_e = 2\%$

5 a) - Préparation d'une solution à base de stéarate de sodium:

Dans un récipient de 5 litres en verre, on charge :

- 6,12 g de stéarate de sodium

- 2000 g d'eau déminéralisée

10 L'ensemble est solubilisé à 65-70°C sous agitation magnétique.

b) - Traitement de carbonate de calcium.

A la solution obtenue à l'étape a) et maintenue sous agitation magnétique
15 on ajoute 300g de carbonate de calcium.

Cette dispersion est chauffée à une température de 85°C, sous agitation
magnétique durant 5 heures 30 minutes.

Elle est ensuite atomisée dans un atomiseur de type Buchi avec les
conditions suivantes :

- 20
- débit d'air buse : 400l/h
 - température de la dispersion : 60-70°C
 - température d'entrée d'air : 120-125°C
 - température de sortie d'air : 80-90°C
 - durée de l'atomisation : 5 heures

25 La poudre récupérée est séchée 27 heures en étuve à 100°C sous vide
industriel.

On obtient au final 292,1 g de carbonate traité avec 2% de stéarate de
sodium.

30 1.2.2 1^{er} mode de mise en oeuvre du procédé - variante B

Taux d'enrobage $T_e = 2\%$

a) - Préparation d'une solution à base de stéarate de sodium:

Dans un récipient de 250 ml en verre, on charge :

- 0,82 g de stéarate de sodium
- 150 g d'eau déminéralisée

5 L'ensemble est solubilisé à 65-65°C sous agitation magnétique.

b) - Traitement de carbonate de calcium.

10 A la solution obtenue à l'étape a) et maintenue sous agitation magnétique on ajoute 40g de carbonate de calcium.

Cette dispersion est chauffée à une température d'environ 75°C, sous agitation magnétique durant 7 heures.

Le CaCO₃ traité est filtré, séché 18 heures en étuve à 100°C sous vide industriel (~ 300 mm de Hg)

15

EXEMPLE 2 - Essais de compatibilité de particules CCP enrobées par du stéarate de Na, vis à vis du fluor, en milieu liquide.

2.1 Préparation du milieu liquide.

20

Ce milieu comprend :

- 20% d'abrasif
- 2% d'un tensioactif, le sodium laurylsulfate (SLS), à 30% dans l'eau,
- 78% d'une solution aqueuse de sorbitol (eau/sorb = 50/50 ou 65/35)

25

comprenant environ 625 ppm de fluor sous forme de NaF.

a - Solutions-mères de NaF

A.1 - Solution eau/sorbitol (50/50) à 625 ppm F

- Préparation du mélange suivant :

- 5 - 1 428,6 g (\pm 0,1 g) de Néosorb 70/70 Société ROQUETTE FRERES
 - 571,4 g (\pm 0,1 g) d'eau désionisée

- Dispersion sur RAYNERI

- Pesée de 1,3816 g (\pm 0,005 g) de NaF

- Introduire la quantité pesée dans une fiole jaugée de 1 l et compléter le
10 mélange préparé précédemment

- Mettre sous agitation sous dissolution.

A.2. Solution eau/sorbitol (65/35) à 625 ppm F

- Préparation du mélange suivant :

- 15 - 1 000,0 g (\pm 0,1 g) de Néosorb 70/70
 - 1 000,0 g (\pm 0,1 g) d'eau désionisée.

- Puis procéder comme décrit précédemment en A.1

b - Préparation des milieux liquides d'essais

20

- 1) 7,00 g (\pm 0,05 g) abrasif
- 2) 0,70 g (\pm 0,05 g) sol. Sodium laurylsulfate à 30% dans eau
- 3) 27,30 g (\pm 0,05 g) sol. sorbitol - eau - NaF préparée ci-dessus.

25 c - Préparation d'un milieu témoin

- 0,70 g (\pm 0,05 g) sol. Sodium laurylsulfate à 30% dans eau

- 27,30 g (\pm 0,05 g) sol. sorbitol - eau - NaF.

d - Temps de contact

- en étuve à 37°C, sous agitation magnétique
- durée : 24 h, 48 h, 4 jours, 8 jours (ou autre).

5 e - Préparation des échantillons à doser

- Prélever environ 1 ml de suspension homogène (ou de solution témoin)
- Filtrer sur 0,45 µm
- Peser 0,50 g (± 0,02 g) de filtrat
- Compléter à 10,00 g (± 0,02 g) avec eau désionisée.

10 - Ajouter 10 ml de tampon TAFIC

f - Etalonnage du ionomètre

15 f1 - Solution "TARAGE" 10 ml solution à 3,8 ppm F (*)
10 ml tampon TAFIC

f2 - Solution "ETALONNAGE " 10 ml solution à 38 ppm F (*)
10 ml tampon TAFIC

20 (*) Préparées à partir de solution commerciale 0,01 M de NaF

g - Compatibilité

$$\text{Compatibilité (\%)} = \frac{\text{concentration lue pour l'essai}}{\text{concentration lue pour témoin}} \times 100$$

25

2.2 Résultats et conditions des essaisa - Solution eau/sorbitol (50/50) (essais 1 à 5)

30 L'enrobage du CCP. dans les essais 2 et 3, s'est fait selon la variante B donnée supra au point 1.2.2. (filtrage - séchage), tandis que l'on a mis en oeuvre la variante A (atomisation cf. 1.2.1 supra)- pour les essais 4, 5.

Les résultats sont donnés dans le tableau 1 ci-après.

COMPATIBILITE C en % par rapport au NaF**Tableau 1**

N° essais	1	2	3	4	5
% enrobage	0	0,5	2	6	10
durée					
- 24 h	49	80	87	91	80
- 48 h	/	/	/	85	70
- 3 j	39	68	83	85	66
- 4 j	37	62	82	81	64
- 5 j	/	/	/	/	/
- 6j	34	54	81	/	/
- 8 j	31	50	80	80	80

5 b Solution eau/sorbitol (63/35 (Essais 6 à 8))

L'enrobage des particules de CCP dans les essais 7 et 8 s'est fait selon la variante B (point 1.2.2- supra) - filtration/séchage.

Le tableau 2 ci-dessous donne les résultats obtenus.

10

Tableau 2**COMPTABILITE C en % par rapport au NaF**

n° essais	6	7	8
% enrobage	0	2	0,5
durée			
- 24 h	61	89	78
- 48 h	54	86	70
- 4 j	47	85	62
- 6 j	43	86	56
- 8 j	39	85	52

EXEMPLE 3 - Essais de compatibilité des particules CCP enrobées par du stéarate de Na, vis à vis du fluor, dans des compositions dentifrice.

- 5 3.1 Préparation des compositions dentifrice. Test de comptabilité/NaF et /MFP
vieillessement à 37°C - Dosages de Fluor soluble

10 g de pâte dentifrice de composition suivante :

Composition	% en poids
carboxyméthylcellulose	0,8
sorbitol	18
monofluorophosphate de sodium (MFP)	0,8 ou
ou Fluorure de sodium (NaF)	0,24
saccharinate de sodium (édulcorant)	0,2
benzoate de sodium (conservateur)	0,3
abrasif testé	40
Tixosil 43 (silice épaississante)	5
laurylsulfate de sodium (solution aqueuse à 30%)	4
arôme	0,8
eau désionisée	qsp 100

- 10 sont mis en suspension dans 90 g d'eau, pendant 5 minutes à température ambiante.
La suspension est ensuite centrifugée et le surnageant filtré.

Le dosage par ionométrie du fluor total soluble dans le surnageant nécessite dans le cas du MFP au préalable un traitement d'hydrolyse en milieu acide, qui libère les ions fluors présents sous forme de complexe dans le MFP.

- 15 L'hydrolyse est réalisée par mise en présence de 25 ml de surnageant avec 5 ml d'acide sulfurique 5N et 20ml d'eau désionisée, et mise à l'étuve à 60°C pendant au moins 5 heures.

La concentration en fluor du surnageant testé est mesurée après hydrolyse, de même qu'avant hydrolyse.

20

- 3.2 Conditions et résultats des essais (9 à 12)

Le tableau 3 ci-après donne les résultats obtenus vis-à-vis du NaF (essais 9 et 10)

Le tableau 4 donne les résultats obtenus vis-à-vis du MFP (essais 11 à 12)..

Echantillons PCC enrobés stéarate

5 Tests en formulation dentifrice avec NaF (1044 ppmF)

Vieillessement à 37°C - Dosages de fluor soluble F et comptabilité C

Tableau 3

Essais N°	9			10		
% enrobage	0			2		
Durée	pH	F (ppm)	pH	F (ppm)	C (%)	
- to	9,45	900	9,45	920		
- 24 h	9,6	340	9,6	690	75	
- 48 h	9,6	310	9,6	660	72	
- 7 j	9,8	<200	9,6	590	64	
- 14j	9,8	I	9,6	570	62	
- 1mois	9,8	<50	9,8	520	56,5	

PATES DE FAIBLES VISCOSITES AVEC ECHANTILLONS PCC ENROBES

Echantillons PCC enrobés

Tests en formulation dentifrice avec MFP (1024 ppmF)

Vieillessement à 37°C - Dosages de fluor total soluble F et comptabilité C

Tableau 4

Essais	ABRASIF (40%)	to/TA* /RT		3 semaines/37°C			6 semaines/37°C			9 semaines/37°C			12 semaines/37°C			
		9,1	975	100	9,0	775	79	9,1	1	9,05	700	72	9,1	685	675	70
11	CCP non enrobé													CP71 0		
12	CCP enrobé 2% stéarate de Na	9,2	980	100	9,1	960	98	9,05	900	92	9,05	885	90	835	85	

* TA : température ambiante

EXEMPLE 4 - Essais de compatibilité C, vis-à-vis de NaF, de particules de CCP enrobées par un ester de glycérol et d'acide gras et un ester de saccharose et d'acide gras.

L'enrobage est réalisé comme décrit à l'exemple 1 pour le stéarate de Na, à la différence près que l'enrobant est du Geleol Sucroester 7 (monopalmitato-stéarate de glycérol/distéarate de saccharose).

Le Te est de 7%.

Les conditions de mesure de la comptabilité C vis-à-vis du NaF sont celles de l'exemple 2 avec une solution eau/sorbitol (50/150) à 625 ppm de fluor.

Le tableau 5 ci-dessus donne les résultats obtenus pour les essais 13 (témoin) et 14. Compatibilité C en % par rapport au NaF (CCP enrobé de Geleol sucroester 7).

Tableau 5

**COMPTABILITE C en % par rapport au NaF
CCP enrobé de Geleol sucroester 7**

N° Essai	13	14
% enrobage	0	7
Durée		
8 j	33	47

REVENDEICATIONS

1 - Composition dentifrice comportant des particules abrasives comprenant un matériau solide à base de calcium et au moins un agent fluoré,

caractérisée en ce que,

les particules d'abrasif sont formées par un coeur à base de matériau calcique enrobé par une écorce comportant au moins un produit hydrophobe comprenant au moins une chaîne grasse, de préférence en C₈-C₂₄.

2 - Composition dentifrice selon la revendication 1, caractérisée en ce que le produit hydrophobe est choisi dans le groupe comprenant :

- les acides gras et les sels d'acide gras et de contre-anion(s), d'une part, appartenant au groupe comprenant les ions issus des métaux alcalins, des métaux alcalino-terreux à l'exclusion du calcium, l'ion ammonium et leurs mélanges et, d'autre part, ayant moins d'affinité pour l'anion carboxylique que le calcium;
- les alcools gras ;
- ou les esters gras, de préférence :
 - les triglycérides naturels et plus préférentiellement encore ceux contenus dans l'huile de coco, de soja, de lin, de palme, de tournesol ou de graines de cotons;
 - les esters de glycérol et d'acides gras;
 - les esters de glycérol et d'acides gras;
 - les esters de glycérol mono et diacétylés d'acides gras;
 - les glycérides hémisynthétiques;
 - les sucroglycérides;
 - les sucroesters d'acide gras;
- et leurs mélanges;

le sous-groupe comprenant les acides gras et leurs sels étant tout spécialement préféré.

3 - Composition dentifrice selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le matériau solide à base de calcium des particules abrasives est du carbonate de calcium et/ou du phosphate dicalcique, de préférence du carbonate de calcium.

4 - Composition dentifrice selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que l'écorce des particules de carbonate de calcium est à base de stéarate de sodium, de potassium ou de lithium, le stéarate de sodium étant tout spécialement préféré.

5 - Composition dentifrice selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le taux d'enrobage T_e des particules défini par le rapport de
$$\frac{\text{masse de l'écorce}}{\text{masse totale coeur + écorce des particules}} \times 100$$
, est donné ci-après en % poids

sec :

$$0,1 \leq T_e \leq 30$$

de préférence $0,5 \leq T_e \leq 40$

et plus préférentiellement encore $1 \leq T_e \leq 15$

6 - Composition dentifrice selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que les particules d'abrasif sont obtenues à partir des particules de matériau calcique, dont la surface spécifique BET est de l'ordre de 1 à 40 m²/g, de préférence de l'ordre de 2 à 15 m²/g.

7 - Composition dentifrice selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que la granulométrie des particules abrasives, donnée par le D_{50} en μm , est comprise entre 0,5 et 30, de préférence entre 1 et 20.

8 - Composition dentifrice selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que les particules abrasives ont une abrasivité RDA de l'ordre de 20 à 250, de préférence de l'ordre de 30 à 200.

9 - Composition dentifrice selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que l'agent fluoré qu'elle comprend est un sel de l'acide monofluorophosphorique et/ou un fluorure de métal alcalin.

10 - Composition dentifrice selon la revendication 9, caractérisée en ce que l'agent fluoré est un sel de sodium, potassium, lithium, calcium, aluminium ou ammonium de l'acide monofluorophosphorique ou du fluorure de sodium.

11 - Composition dentifrice selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un tensioactif.

12 - Composition dentifrice selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 caractérisée en ce qu'elle contient :

- de préférence de l'ordre de 5 à 40%, et plus préférentiellement encore de l'ordre de 5 à 35% de son poids, de particules abrasives comprenant un coeur de matériau calcique, de préférence de carbonate de calcium, et une écorce de produit hydrophobe comprenant au moins une chaîne grasse, de préférence en C₈-C₂₄, particulièrement d'un sel d'acide gras, et plus particulièrement encore de stéarate de Na
- et un composé fluoré en une quantité correspondant à une concentration de l'ordre de 0,005 à 3%, de préférence de l'ordre de 0,1 à 1% en poids de fluor.

13 - Composition dentifrice selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 caractérisée en ce qu'elle contient en outre :

- des agents tensioactifs anioniques, non anioniques, amphotères ou zwitterioniques, à raison d'environ 0,1 à 10%, de préférence d'environ 1 à 5% en poids,
- de l'eau à raison d'environ 5 à 50%, de préférence environ 10 à 40% en poids,
- des agents humectants, à raison d'environ 10 à 85%, de préférence de 10 à 70% du poids de ladite composition.
- des agents épaississants à raison de 0,1 à 15% en poids,
- et d'autres ingrédients choisis parmi les abrasifs polissants autres, les agents thérapeutiques, bactéricides, anti-microbiens, anti-plaque, les agents aromatisants, les édulcorants, les colorants, les conservateurs.

14 - Composition dentifrice selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme de pâte, gel ou crème .

15 - Utilisation comme ingrédient, notamment comme agent abrasif, dans les compositions dentifrices, des particules abrasives telles que définies à l'une quelconque des revendications 1 à 8.

16 - Utilisation selon la revendication 15, caractérisée en ce les particules abrasives sont mises en oeuvre à raison de 5 à 40%, de préférence 5 à 35% poids par rapport à la masse de la composition dentifrice.