(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 1 149 123 B1

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:
09.06.2004 Bulletin 2004/24

(21) Numéro de dépôt: **99973300.9**

(22) Date de dépôt: **01.12.1999**

(51) Int Cl.[7]: **C08G 77/38**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR1999/002984

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2000/034360 (15.06.2000 Gazette 2000/24)

(54) **POLYORGANOSILOXANES (POS) PEROXYDES, L'UN DE LEURS PROCEDES DE PREPARATION ET LEUR UTILISATION A TITRE D'AGENT DE BLANCHIMENT DANS DES COMPOSITIONS DENTAIRES**

PEROXIDIERTE POLYORGANOSILOXANE, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND DEREN ANWENDUNG ALS BLEICHMITTEL IN DENTALMASSE

PEROXIDISED POLYORGANOSILOXANES (POS), ONE OF THE METHODS FOR PREPARING THEM AND THEIR USE AS BLEACHING AGENT IN DENTAL COMPOSITIONS

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE

(30) Priorité: **09.12.1998 FR 9815715**

(43) Date de publication de la demande:
31.10.2001 Bulletin 2001/44

(73) Titulaire: **Rhodia Chimie**
92512 Boulogne-Billancourt Cedex (FR)

(72) Inventeurs:
- **DROMARD, Adrien**
  F-69008 Lyon (FR)
- **MIGNANI, Gérard**
  F-69008 Lyon (FR)
- **GAMBUT, Lucile**
  F-69006 Lyon (FR)
- **DALLEMER, Frédéric**
  F-69003 Lyon (FR)

(74) Mandataire: **Fabre, Madeleine-France**
Rhodia Services,
Direction de la Propriété Industrielle,
40, rue de la Haie-Coq
93306 Aubervilliers Cedex (FR)

(56) Documents cités:
GB-A- 897 973 **US-A- 3 726 943**

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 279 (C-517), 1 août 1988 (1988-08-01) & JP 63 057643 A (NIPPON OIL & FATS CO LTD), 12 mars 1988 (1988-03-12)**

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

EP 1 149 123 B1

Printed by Jouve, 75001 PARIS (FR)

Description

[0001] Le domaine de l'invention est celui des systèmes peroxydés applicables notamment dans le blanchiment. Les propriétés oxydantes de ces systèmes sont plus particulièrement appréciées dans les applications de blanchiment dentaire (e.g. dentifrices).

[0002] Les systèmes peroxydés visés dans le cadre du présent exposé sont des polymères fonctionnalisés.

[0003] La présente invention concerne des polyorganosiloxanes (POS) peroxydés ainsi que l'un de leurs procédés de préparation.

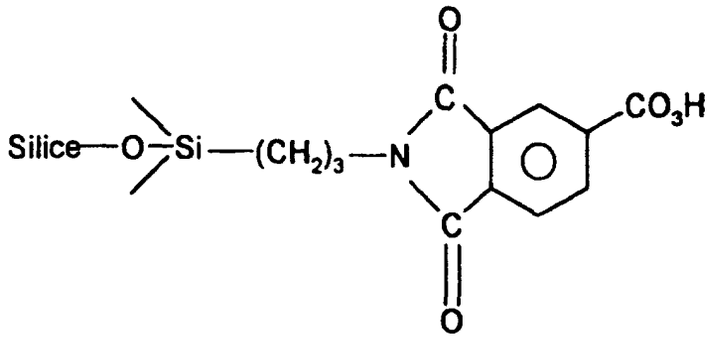
[0004] L'invention se rapporte également à des précurseurs silicones de ces POS peroxydés.

[0005] Enfin, la présente invention comporte un aspect application qui comprend l'utilisation des POS peroxydés selon l'invention comme ingrédient actif en blanchiment. Plus précisément, l'invention vise des compositions dentaires, par exemple dentifrices, comprenant les POS peroxydés comme agent de blanchiment.

[0006] Il est connu dans le domaine du blanchiment, en particulier du blanchiment dentaire, d'utiliser le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 ou ses persels (percarbonates, perborates, peroxydes de calcium). Dans la suite du présent exposé, H_2O_2 désignera l'H_2O_2 en tant que telle et ses persels. Les inconvénients de l'eau oxygénée ne sont pas négligeables. En premier lieu, H_2O_2 doit être employée en forte concentration pour être efficace. Ce point est particulièrement gênant compte tenu de l'agressivité de l'H_2O_2. En second lieu, on sait que l'action de blanchiment est liée à l'effet donneur d'oxygène. Or cet effet n'est pas l'effet prépondérant que l'on peut obtenir avec l'eau oxygénée. Cette dernière se comporte essentiellement comme un promoteur de radicaux libres délétères, qui ne participent pas à la fonction blanchiment et qui auraient même plutôt tendance à la contrarier. En troisième lieu, l'eau oxygénée a pour inconvénient d'être instable.

[0007] Il existe donc un besoin clairement identifié pour un substitut du peroxyde d'hydrogène pour ces applications dans le domaine du blanchiment et en particulier du blanchiment dentaire (dentifrices).

[0008] Pour tenter de résoudre la problématique sus-visée, il a été proposé dans le brevet US N° 5 698 326 des composés peracides constitués par un support inorganique formé par de la silice et porteur de fonctionnalités peracides. Ces composés peuvent être obtenus en faisant réagir de la silice substituée par un reste siloxylalkylaminé avec un anhydride triméllitique dont on oxyde ensuite la fonction carboxylique du noyau benzyle, pour la transformer en fonction peracide. Cela correspond à la formule suivante :



Selon ce brevet, le greffage de la fonction peracide sur le support inorganique en silice, est sensé permettre une stabilisation de la fonction peracide. En réalité, il s'avère que cette stabilité pourrait encore être améliorée. En outre, il est à craindre que ces silices peroxydées soient difficilement dispersibles dans des compositions relativement visqueuses telles que les dentifrices.

[0009] La demande de brevet européen N° 796 874 concerne un procédé pour la préparation de polymères comprenant des groupes peroxycarboxyliques. Ces polymères peroxycarboxyliques sont plus précisément des copolymères de N-vinylpyrolidone / anhydride maléique. Le peroxyde d'hydrogène que l'on fait réagir avec ce copolymère permet la transformation des carboxyles issus de l'anhydride en fonctions peroxycarboxyliques. Les performances de ces copolymères peroxycarboxylés, en terme de blanchiment, ne sont pas révélées par cette demande de brevet. Par ailleurs, il semble que dans l'application blanchiment dentaire, les copolymères peroxycarboxylés manquent de sélectivité vis-à-vis des dents. En outre, on peut craindre des problèmes d'instabilité pour des applications blanchiment dentaire de ces copolymères.

[0010] La demande de brevet PCT WO 97/02 011 divulgue des compositions orales dentaires comprenant des ingrédients classiques tels que des abrasifs, des liants, des humectants, des surfactants, des sources d'ions fluor ou autres édulcorants, ainsi que deux autres ingrédients essentiels à savoir, d'une part, un aminoalkylsilicone tel qu'un polydiméthylsiloxane comprenant des motifs aminoalkyles du type propylaminoéthylamine dans les chaînes et à leurs

extrémités et, d'autre part, un polydiméthylsiloxane comportant des groupements pendants de type polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène et ayant une action de surfactant.
Il n'est nullement question dans ce document de polyorganosiloxanes fonctionnalisés par des motifs peroxydes. Cette composition orale est présentée comme ayant des propriétés anti-plaque et anti-bactérienne améliorée, qui complètent d'excellentes performances de nettoyage. Cette composition orale peut également comprendre des agents de blanchiment appartenant à la famille des sels inorganiques de peracides (persulfates, perborates, percarbonates et peroxydes métalliques).
Ces compositions orales ne donnent pas satisfaction en matière de stabilité, de toxicité, de sélectivité vis-à-vis des dents et d'efficacité de blanchiment par oxydation.

[0011] Des polyorganosiloxanes comprenant des groupes esters de peracides carboxyliques ont été décrits dans GB 897,973 et US 3,726,943 ; ils peuvent être utiles comme agents de vulcanisation, comme amorceur de polymérisation, comme agents de couplage...

[0012] Dans un tel état de la technique, l'un des objectifs essentiels des inventeurs fut de mettre au point un nouveau système oxydant utilisable notamment dans le blanchiment, ce système oxydant de type peroxydé se devant d'être plus stable et plus efficace que les systèmes connus de l'art antérieur.

[0013] Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un système de blanchiment peroxydé notamment pour les applications de blanchiment dentaire qui permette de contrôler la réactivité de la fonction peroxyde, de manière à limiter autant que faire se peut sa transformation en radicaux libres agressifs.

[0014] Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un système de blanchiment peroxydé utilisable notamment en blanchiment dentaire et doué d'une stabilité au stockage significativement améliorée.

[0015] Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un système de blanchiment peroxydé appliqué dans le blanchiment dentaire (composition orale pour le traitement et l'entretien des dents), ayant une meilleure sélectivité vis-à-vis des dents à blanchir.

[0016] Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un système oxydant peroxydé, susceptible d'être utilisé comme un système à libération contrôlée de fonctions peroxyde oxydantes.

[0017] Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un procédé d'obtention du système oxydant peroxydé sus-évoqué, qui soit simple à mettre en oeuvre et économique.

[0018] Un autre objectif essentiel de l'invention est de prescrire l'utilisation du système oxydant peroxydé sus-visé, à titre d'agent de blanchiment des dents.,

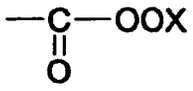
[0019] Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir une composition dentaire dotée d'un agent de blanchiment efficace, stable et sélectif.

[0020] Ces objectifs, parmi d'autres, sont atteints par la présente invention qui concerne de nouveaux polyorganosiloxanes (POS) comprenant des motifs siloxaniques de formule (I) suivante :

$$R_a E_b G_c SiO_{\frac{4-(a+b+c)}{2}} \qquad \text{(I)}$$

→ dans laquelle :

a+b+c=0 à 3
a, b, c = 0 à 3
R correspond à un ou plusieurs radicaux identiques ou différents, R étant choisi parmi les groupements monovalents hydrocarbonés, de préférence parmi les alkyles linéaires, ramifiés et/ou cycliques et/ou les aryles, et plus préférentiellement encore parmi les alkyles linéaires ou ramifiés en C_1-C_4 et les groupes phényle, xylyle et tolyle ;
E correspond à un ou plusieurs substituants fonctionnels identiques ou différents entre eux, monovalents, choisis parmi les groupements hydrocarbonés (cyclo)aliphatiques et/ou aromatiques et/ou hétérocycliques et porteurs d'une ou plusieurs fonctions peroxyde d'acyle Fpo de formule



avec X correspondant à H, à un halogène de préférence le chlore ou à un cation permettant de former un sel avec l'anion peroxyde d'acyle et choisi de préférence parmi les éléments des colonnes Ia et IIA de la classification périodique, et comportant éventuellement chacun une ou plusieurs fonctions Fstab stabilisantes de

Fpo, identiques ou différentes entre elles et choisies parmi les fonctions susceptibles de se lier par l'intermédiaire de liaisons faibles avec les fonctions Fpo ;
G correspond à un ou plusieurs substituants fonctionnels identiques ou différents entre eux et comportant chacun une ou plusieurs fonctions Fstab stabilisantes de Fpo, identiques ou différentes entre elles et choisies parmi les fonctions susceptibles de se lier par l'intermédiaire de liaisons faibles avec les fonctions Fpo ;

→ avec les conditions selon lesquelles :

- (i) . la concentration en fonctions [Fpo] exprimée par le ratio

$$\frac{nombreFpo}{nombre\ total\ d'atomes\ de\ silicium\ dans\ le\ POS}$$

est définie comme suit :

Δ $0 < [Fpo]$
Δ de préférence $0{,}01 \leq [Fpo] \leq 1{,}0$
Δ et plus préférentiellement encore $0{,}1 \leq [Fpo] \leq 0{,}6$.

- (ii) . la concentration en % molaire en motifs siloxaniques T (a + b + c = 1) et/ou Q (a + b + c = 0) est définie comme suit :

Δ $0 \leq [T\ et/ou\ Q] \leq 20$
Δ de préférence $0 \leq [T\ et/ou\ Q] \leq 10$
Δ et plus préférentiellement encore, $0 \leq [T\ et/ou\ Q] \leq 8$.

[0021] Ces nouveaux POS peroxydés permettent de stabiliser la fonction peroxyde d'acyle et de contrôler son activité oxydante en réfrénant son activité de production de radicaux libres. En outre, leurs propriétés de blanchiment et de sélectivité vis-à-vis des dents font d'eux des systèmes de blanchiment particulièrement appropriés et efficaces pour des compositions orales dentaires telles que des dentifrices.
[0022] En effet, ces silicones fonctionnalisés par des Fpo peroxyde d'acyle sont doués d'une affinité spécifique vis-à-vis des matériaux constitutifs des dents (en particulier de l'hydroxyapatite) de sorte que ce sont des vecteurs sélectifs propres à acheminer les fonctions de blanchiment chimique sur les dents. Il va de soi que cela optimise l'efficacité desdites fonctions. Il s'ensuit qu'il est possible de réduire les doses, ce qui va tout à fait dans le sens de la diminution de l'agressivité de l'agent de blanchiment.
[0023] De surcroît, ces silicones fonctionnalisés peroxydes sont hydrophobes et ont donc pour avantage de préserver les fonctions Fpo de l'eau, qui est un élément d'instabilité majeur pour celles-ci.
[0024] Les nouveaux polyorganosiloxanes peroxydés à fonctions Fpo peuvent être des polymères linéaires et/ou ramifiés et/ou réticulés selon le pourcentage en poids de motifs siloxyles DTQ qu'ils comprennent. De préférence, les POS peroxydés selon l'invention comprennent majoritairement des motifs D (a + b + c = 2) et plus préférentiellement encore sont linéaires.
[0025] Chaque fonction peroxyde d'acyle Fpo appartient à un reste peroxycarboxylique acide, halogénure - chlorure - ou sels.
[0026] A titre d'exemples de groupements X = cations, ont peut citer : Na^+, K^+, Ca^{++}, Mg^{++}...
[0027] Ces restes peroxycarboxyliques sont reliés au silicium de la chaîne du POS par une rotule hydrocarbonée (c'est-à-dire comprenant notamment des atomes de carbone et d'hydrogène), aliphatique et/ou alicyclique et/ou aromatique et/ou hétérocyclique comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes : N, O, S..., éventuellement.
[0028] L'ensemble comprenant :

- d'une part, le reste peroxycarboxylique,
- et d'autre part, la rotule,

forme le substituant fonctionnel E.
En pratique, la rotule est, par exemple, du type -alkyl-O-aryle (benzyle), -alkyl anhydride, -alkylimide-aryle (benzyle), entre autres.
[0029] L'action stabilisante avantageuse des Fstab sur les Fpo est une caractéristique préférée des POS fonctionnalisés selon l'invention. Conformément à cette dernière, les Fstab sont localisées sur les substituants fonctionnels (pendants) E et/ou G. Sans que cela ne soit limitatif, il est préférable que les Fstab soient portées au moins par le

ou les E, de façon à être proches des Fpo à stabiliser. Il n'est pas interdit de penser que l'effet stabilisant des Fstab est ainsi amélioré.

[0030] Suivant une caractéristique préférée de l'invention, les éventuelles fonctions de stabilisation Fstab des susbstituants E et/ou G de la formule **(I)** correspondent à des fonctions pouvant générer des liaisons faibles (liaisons hydrogène, e.g.) avec Fpo, et sélectionnées dans le groupe comprenant :

→ les motifs fonctionnels comportant de l'azote et/ou de l'oxygène et/ou du fluor, et/ou du soufre et/ou du phosphore ; les motifs carboxyliques, carboxylates, amides, imides, sulfonamides, hydroxyles, alcoxyles, amines ou organofluorés, étant préférés ;
→ les motifs cationiques, de préférence ceux comprenant un ou plusieurs ammoniums quaternaires ;
→ les motifs chélatants comportant une ou plusieurs fonctions éther et/ou une ou plusieurs fonctions amines, et/ou les motifs chélatants phosphonates et/ou sulfonates.

[0031] Les éventuels substituants fonctionnels G comprennent chacun, outre la ou les Fstab, une rotule qui assure la liaison avec la chaîne silicone. Les rotules des substituants G sont identiques ou différentes entre elles, qui répondent à la même définition que celle donnée supra pour les rotules des substituants E.

[0032] Les POS peroxydés faisant l'objet de l'invention peuvent être obtenus :

- soit à partir de chlorosilanes ou d'alcoxysilanes portant les substituants E , de chlorosilanes ou d'alcoxysilanes portant des substituants G et de chlorosilanes ou d'alcoxysilanes portant les substituants R et/ou l'hydrogène, par cohydrolyse, polycondensation et polymérisation des produits hydrolysés en présence de diorganosiloxanes cycliques ou redistribution en présence de polydiorganosiloxanes...
- soit à partir de polydiorganosiloxanes fonctionnalisés par hydrosilylation de polydiorganosiloxanes hydrogénés à l'aide de précurseurs oléfiniques intégraux ou partiels des substituants fonctionnels E et G.
  Au sens du présent exposé, les termes "précurseurs oléfiniques intégraux ou partiels" correspondent respectivement :

  - au cas où le précurseur oléfinique est sous forme finale et n'a pas à subir d'autres greffages pour conduire à l'intégralité du substituant qui sera transformé en E ou G après peroxydation (rotule intégrale),
  - et au cas où la rotule des substituants E ou G est formée par plusieurs chaînons mis bout à bout et correspondant à des formes intermédiaires de synthèse, le précurseur oléfinique constituant le premier chaînon qui est lié, d'une part, à la chaîne silicone et, d'autre part, au chaînon suivant de la rotule.

[0033] Sans que cela ne soit limitatif, on préfère conformément à l'invention les POS peroxydés obtenus par hydrosilylation de précurseurs oléfiniques de substituants E et G.
Ces réactions d'hydrosilylation peuvent être réalisées à une température de l'ordre de 15 à 200° C, de préférence de l'ordre de 20 à 100° C, en présence d'un catalyseur à base d'un métal du groupe du platine. On peut citer en particulier les dérivés complexes du platine décrits dans les brevets US N° 3 715 334, 3 775 452, 3 814 730, 3 159 601, 3 159 662.
Les quantités de catalyseurs platiniques mises en oeuvre sont de l'ordre de 1 à 300 parties par million, exprimées en métal par rapport au milieu réactionnel.
Les précurseurs oléfiniques mis en oeuvre dans ces hydrosilylations ne comportent pas les fonctions peroxyde d'acyle Fpo, mais leurs formes non péroxygénées F'po ou toutes formes intermédiaires de celles-ci. Il est préférable conformément à l'invention de prévoir une protection des fonctions précurseurs F'po avant l'hydrosilylation.
Les POS greffés par hydrosilylation et porteurs des fonctions précurseurs F'po, sont éventuellement purifiés puis soumis à une oxydation qui permet la transformation des fonctions F'po en fonctions Fpo.

[0034] Selon une forme préférée de réalisation de l'invention, les POS peroxydés répondent à la formule (**II**) donnée ci-après :

$$\textbf{(II)}\quad R^1_3SiO-[SiR^2_2O]_m-[SiR^2EO]_n-[SiR^2GO]_o-SiR^3_3$$

dans laquelle :

. R^1 R^3 représentant indépendamment un hydrogène, un hydroxyle ou un reste monovalent répondant à la même définition que celle donnée pour R supra ;
. R^2 représentent indépendamment l'hydrogène, un hydroxyle ou un reste monovalent répondant à la même définition que celle donnée pour R supra ;

- $2 \leq m + n + o \leq 300$
  de préférence $3 \leq m + n + o \leq 50$
  et plus préférentiellement encore $5 \leq m + n + o \leq 20$
- $0 \leq m \leq 200$
  de préférence $1 \leq m \leq 100$
  et plus préférentiellement encore $1 \leq m \leq 10$
- $0 \leq n \leq 50$
  de préférence $1 \leq n \leq 10$
  et plus préférentiellement encore $2 \leq n \leq 4$
- $0 \leq o \leq 50$
  de préférence $1 \leq o \leq 10$
  et plus préférentiellement encore $2 \leq o \leq 4$.

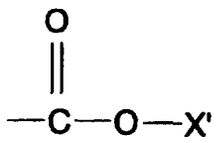
[0035] De manière plus préférée encore, les polyorganosiloxanes sont caractérisés en ce que :

Δ R^1 R^3 = alkyle en C_1-C_3, de préférence - CH_3
Δ R^2 = alkyle en C_1-C_3, de préférence - CH_3
Δ le ou les substituants fonctionnels E, comprennent à la fois des fonctions Fpo et Fstab.

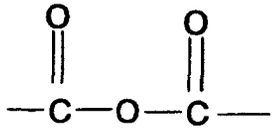
[0036] En pratique, sans que cela ne soit limitatif, les substituants fonctionnels E des POS peroxydés comprennent chacun une rotule comprenant au moins un motif bicarboxylé et/ou benzoxylé et/ou imide.
[0037] Le cas où la ou les rotules du ou des substituants fonctionnels E comprennent au moins un motif bicarboxylique, correspond à une forme préférée de l'invention dans laquelle la fonction Fpo est obtenue à partir d'un anhydride qui se transforme, d'une part, en une fonction peroxyde d'acyle Fpo et, d'autre part, en fonction acide carboxylique Fstab de stabilisation de la Fpo voisine.
[0038] Les POS peroxydés selon l'invention sont stables et présentent un fort pouvoir blanchissant.
[0039] Selon un autre de ses aspects, la présente invention concerne un procédé de préparation des POS tels que définis ci-dessus. Ce procédé est caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement à oxyder les précurseurs polysiloxaniques des POS peroxydés visés. Cette oxydation est effectuée à l'aide d'au moins un oxydant de préférence choisi dans le groupe comprenant :

$$H_2O_2,\ O_2,\ O_3$$

et leurs mélanges, Ces précurseurs POS de POS peroxydés se distinguent des POS peroxydés visés en ce qu'ils comportent une ou plusieurs fonctions F'po, précurseurs de Fpo et constituées :
par des restes carboxyles :



avec X' répondant à la même définition que celle donnée pour X supra ;
et/ou par des restes anhydrides d'acide



;

[0040] Ces fonctions F'po peuvent être terminales ou incluses dans un cycle.
[0041] Comme cela est indiqué ci-avant, les précurseurs polysiloxaniques à fonctions F'po peuvent être obtenus par

cohydrolyse de chlorosilanes et d'alcoxysilanes non fonctionnalisés et de chlorosilanes ou d'alcoxysilanes fonctionnalisés par des substituants E et G. L'étape qui suit la cohydrolyse peut être une polycondensation et une polymérisation des produits hydrolyse, en présence des diorganosiloxanes cycliques ou une étape de redistribution en présence de polydiorganosiloxanes. Ces synthèses classiques de POS par cohydrolyse / polycondensation / polymérisation ou par cohydrolyse / redistribution sont décrites notamment dans "W. NELL chemistry and technology of silicones. Edition Academic Press .1968."

[0042] Selon une alternative préférée, les produits de départ utilisés peuvent être des polyorganosiloxanes hydrogénés qui peuvent être fonctionnalisés en les faisant réagir selon une réaction d'hydrosilylation (addition avec des précurseurs oléfiniques des substituants E et G.). On se reportera supra pour plus de détail sur cette hydrosilylation.

[0043] Suivant une caractéristique préférée de l'invention, les précurseurs de POS peroxydés que l'on soumet à une oxydation pour obtenir des POS peroxydés visés sont sélectionnés parmi les précurseurs polyorganosiloxaniques

⇒ porteurs de fonctions F'po anhydrides, l'oxydation étant effectuée à l'aide d'H_2O_2 en présence d'un catalyseur de type base forte, de préférence la potasse ;

⇒ et/ou porteurs de fonctions F'po carboxyliques - de préférence benzoyles-, l'oxydation étant effectuée à l'aide d'H_2O_2 en présence d'un catalyseur de type acide fort.

[0044] D'une manière plus préférée encore, les précurseurs polyorganosiloxaniques sont porteurs de fonctions F'po anhydride succinique reliées aux atomes de silicium par une rotule $-(CH_2)_3-$.

[0045] Conformément à l'invention, il est apparu particulièrement avantageux que les précurseurs - POS présentent avant l'étape d'oxydation permettant de transformer les F'po en Fpo, une pureté molaire ≥ 90 %, de préférence ≥ 95 %.

[0046] En pratique, cette étape de purification est effectuée par toute méthode connue et appropriée comme par exemple la dévolatilisation ou la précipitation fractionnée dans un solvant organique tel que le méthanol.

S'agissant plus précisément de l'étape d'oxydation, on a vu que les agents oxydants pouvaient être l'eau oxygénée, l'oxygène, l'ozone et leurs mélanges.

[0047] Dans le cas où l'agent oxydant est constitué par le peroxyde d'hydrogène, le catalyseur employé peut être une base forte, par exemple, une base minérale telle que KOH ou NaOH ou bien encore un acide fort, par exemple, un acide minéral tel que H_2SO_4 ou organique tel que $MeSO_3H$. Les solvants mis en oeuvre dans ces cas de figure sont, par exemple, l'acétate d'éthyle ou Me SO_3H.

[0048] Dès lors que l'agent oxydant est l'oxygène, il est envisageable d'employer un catalyseur comprenant du Co^{2+}.

[0049] En pratique, cette étape d'oxydation peut se dérouler à température et à pression ambiante.

[0050] Les POS peroxydés selon l'invention sont particulièrement adaptés comme agent de blanchiment et plus particulièrement encore comme agent de blanchiment des dents, compte tenu de leurs propriétés de sélectivité vis-à-vis des dents de non-toxicité, de réactivité contrôlée des fonctions peroxydes Fpo (limitation de la production de radicaux libres), de non-toxicité et de haute efficacité à faible dose.

[0051] D'où il s'ensuit que la présente invention a également pour objet une composition dentaire (par exemple une composition orale) - en particulier dentifrice - caractérisée en ce qu'elle comprend des POS peroxygénés tels que définis ci-dessus à titre d'agent de blanchiment.

[0052] Sans que cela ne soit limitatif, on peut donner quelques détails qui définissent qualitativement et quantitativement la composition dentaire selon l'invention en indiquant que celle-ci contient :

- des POS peroxygénés
  à raison de 0,1 à 40 % en poids,
  de préférence de 0,1 à 10 % en poids,
  et plus préférentiellement encore de l'ordre de 1 à 5 % en poids ;
- des abrasifs polissants à raison de 5 à 40 % en poids,
  de préférence de 5 à 35 % en poids, ces abrasifs pouvant être notamment la silice, le carbonate de calcium précipité, le carbonate de magnésium, les phosphates de calcium, les oxydes de titane de zinc ou d'étain, le talc, le kaolin, des particules abrasives comprenant un coeur de matériau calcique, de préférence en carbonate de calcium et une écorce de produit idrophobe, de préférence un sel d'acide gras et plus préférentiellement encore un stéarate de Na ;
- un ou plusieurs composés fluorés correspondant à une concentration de l'ordre de 0,005 à 2 %, de préférence de 0,1 à 1 % en poids de fluor dans ladite composition, ces composés fluorés pouvant être en particulier les sels de l'acide monofluorophosphorique notamment ceux de sodium potassium, lithium, calcium, aluminium, et ammonium ou les fluorures de métaux alcalins, de sodium notamment ;
- éventuellement des agents tensio-actifs anioniques, non-ioniques, amphotères ou zwitterioniques, à raison d'environ 0,1 à 10 %, de préférence d'environ 1 à 5 % du poids de ladite composition ; on peut citer, à titre d'exemple :

* des tensio-actifs anioniques comme les sels de sodium, de magnésium, d'ammonium, d'éthanolamine, des

  . alkyl sulfates en C_8-C_{18} pouvant éventuellement contenir jusqu'à 10 motifs oxyéthylène et ou oxypropylène (laurylsulfate de sodium notamment)
  . alkyl sulfoacétates en C_8-C_{18} (laurylsulfoacétate de sodium notamment)
  . alkyl sulfoacétates en C_8-C_{18} (dioctylsulfosuccinate de sodium notamment)
  . alkyl sarcosinates en C_8-C_{18} (laurylsarcosinate de sodium notamment)
  . alkyl phosphates en C_8-C_{18} pouvant éventuellement contenir jusqu'à 10 motifs oxyéthylène et ou oxypropylène
  . alkyl éther carboxylates en C_8-C_{18} contenant jusqu'à 10 motifs oxyéthylène et ou oxypropylène
  . les monoglycérides sulfatés...

* des agents tensio-actifs non-ioniques comme les esters gras de sorbitan éventuellement polyéthoxylés, les acides gras éthoxylés, les esters de polyéthylèneglycol, ou encore les alcools gras polyéther,
* agents tensio-actifs amphotères comme les bétaines, sulfobétaines

- éventuellement de l'eau à raison d'environ 0,1 à 50 %, de préférence environ 0,5 à 40 % du poids de ladite composition
- éventuellement des agents humectants, à raison d'environ 10 à 85 %, de préférence de 10 à 70 % du poids de ladite composition, humectants comme le glycérol, le sorbitol, les polyéthylèneglycols, le lactilol, le xylitol ...
- éventuellement des agents épaississants comme certaines silice utilisées à cet effet (TIXOSIL 43® commercialisée par RHONE-POULENC...) à raison de 5 à 15 % en poids et/ou 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, les alginates ou des carraghénannes, de la VISCARIN®, à raison de 0,1 à 5 % en poids.
- éventuellement des agents thérapeutiques bactéricides, anti-microbiens, anti-plaque, comme le citrate de zinc, les polyphosphates, les guanidines, les bis-biguanides ou autre composé organique thérapeutique cationique,
- éventuellement des agents arômatisants, (essence d'anis, de badiane, de menthe, de genièvre, cannelle, girofle, rose,), des édulcorants, des colorants (chlorophylle), des conservateurs...

[0053] La composition dentifrice faisant l'objet de l'invention, peut se présenter :

- sous différentes formes (pâtes, gels, crèmes), préparées à l'aide des procédés conventionnels,
- et sous divers conditionnements (e.g. mono ou bicompartiment).

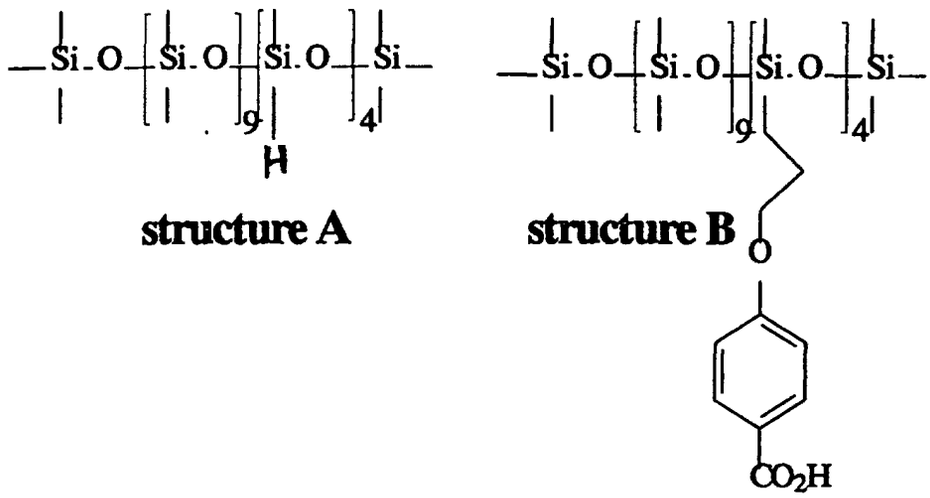
[0054] La présente invention sera mieux comprise à l'aide des exemples non-limitatifs qui suivent et qui font également ressortir certains des avantages et les variantes d'exécution de l'invention. On présente dans ces exemples la préparation des POS précurseurs des POS peroxydés selon l'invention, la transformation par oxydation de ces précurseurs en POS peroxydés, et l'évaluation de ces derniers en terme de stabilité au stockage et de pouvoir blanchissant.

EXEMPLES

Exemple 1 : préparation d'un précurseur - POS (B) d'un POS peroxyde selon l'invention, ce précurseur étant un polydiméthylsiloxane à extrémités trimethylsilyles et porteur de substituants fonctionnels de type -propyl-oxy-benzoïque

[0055]

huile silicone de départ : **huile silicone finale :**



1.1. Synthèse de l'acide allyloxybenzoïque

[0056] Dans un réacteur de 10 l muni d'un réfrigérant, d'une ampoule de coulée, d'une agitation mécanique, d'une sonde thermomètre et sous ciel d'argon, on charge 500 ml d'eau distillée, 51 d'éthanol absolu et progressivement 450,9 g de potasse (8,02 moles) sous forte agitation (240t/min). Une fois la potasse dissoute, on charge 558,3 g d'acide 4-hydroxy benzoïque (4,04 moles). La masse réactionnelle se trouble puis devient limpide. Le bromure d'allyle (489,0 g soit 4,04 moles) est alors coulé en 2h à température ambiante. Après la coulée, le milieu réactionnel est porté à 80°C pendant 17 heures.
Après retour à la température ambiante, le milieu réactionnel est neutralisé par addition progressive en 1h30 de 1 l d'acide chlorhydrique à 36% (11 moles). Le milieu réactionnel devient laiteux et il est filtré sur fritte n°4 sous vide. On obtient un gâteau de filtration blanc qui est lavé à l'eau (250 ml).
Pour effectuer la purification de l'acide allyloxybenzoïque se trouvant dans le gâteau de filtration, on procède par recristallisation. Dans le réacteur de 10 l, on charge le gâteau de filtration, 5 l d'éthanol absolu et 750 ml d'eau distillée. La masse réactionnelle est portée à reflux (80°C) et on ajoute progressivement de l'eau distillée jusqu'à obtenir une seule phase limpide soit 1,75 l d'eau distillée. La masse réactionnelle est alors transvasée dans un récipient de 10 l qui est refroidi par de la glace. On laisse le milieu se recristalliser pendant 16 h puis on filtre sur fritté n°4 sous vide. Le gâteau est lavé à l'eau distillée (2 l utilisé en trois fois). On obtient des cristaux qui sont séchés sous vide de 200 mmHg et à 70°C.
Le rendement est de 35%.

1. 2. Protection de l'acide allyloxybenzoïque par un groupement triméthylsilyle:

[0057] Dans un tricol de 250 ml muni d'un réfrigérant, d'une agitation mécanique, d'une sonde thermomètre et sous ciel d'argon, on introduit 53,62 g d'acide allyloxybenzoïque préparé en 1.1. (0,3 mole) et on coule en 1 heure 120,58 g d'hexaméthyldisilazane (0,75 mole). Le milieu réactionnel est laissé en contact à 130°C pendant 24 heures. On obtient après retour à température ambiante une solution d'acide allyloxybenzoïque protégé en solution dans l'hexa-méthyldisilazane.
[0058] Il est possible de purifier le produit protégé par distillation sous vide.

1.3. Hydrosilylation de l'acide allyloxybenzoïque protégé:

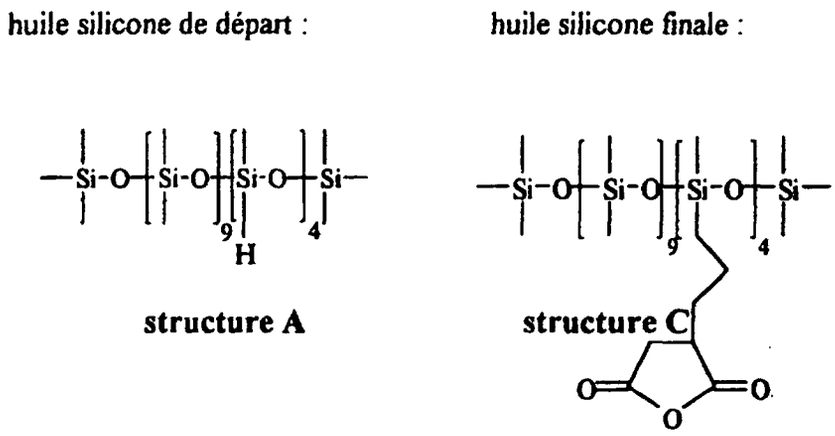
[0059] Dans un tricol de 250 ml muni d'un réfrigérant, d'une ampoule de coulée, d'une agitation mécanique, d'une sonde thermomètre et sous ciel d'argon, on introduit 87,01 g de la solution d'acide protégé obtenue en 1.2 (0,15 mole d'acide protégé) et 31,0 mg de catalyseur platinique. Le milieu réactionnel est porté à 80°C et mis sous agitation. Puis, on coule en 45 minutes sur le milieu réactionnel 35,03 g d'huile de structure A (0,13 mole de fonction SiH). Le milieu réactionnel est ensuite laissé en contact 16 heures. Au cours de ce temps de contact on rajoute 7,5 mg de $PtCl_2(PhCN)_2$.
A 85°C, on ajoute 2% massique de noir de carbone que l'on laisse en contact pendant 16 heures. Après retour à la température ambiante, on filtre le milieu réactionnel sur filtre carton sous pression puis on remet la masse réactionnelle dans un ballon monocol muni d'un barreau aimanté. On isole le produit par dévolatilisation à 120°C sous vide de 1 mmHg.
Le produit ainsi isolé est déprotégé par hydrolyse à l'eau distillée (200 ml) que l'on coule sur le produit à déprotéger en 1h15 et chauffage à 90°C 16 heures. Le milieu devient blanchâtre. On élimine l'eau à 110°C sous vide de 2 mmHg pendant 4h15. On obtient alors 58,40 g d'huile hydrosilylée de structure B.

1.4. Purification d'une huile silicone B à fonctions acide benzoïque:

[0060] On part d'une huile pure à 92% massique avec 8% massique constitué d'oligomères non greffés provenant de l'acide allyloxybenzoïque non greffé ou d'isomères de l'acide allyloxybenzoïque. Parmi les différentes techniques de purification plusieurs sont possibles. La méthode mise en oeuvre ici est la précipitation fractionnée. Il s'agit de solubiliser l'huile greffée obtenue en 1.3 dans un alcool à chaud. Cet alcool peut être plus particulièrement du méthanol. Puis on fait précipiter le polymère par addition d'eau de pH basique. L'opération est répétée une autre fois. La troisième opération consiste à solubiliser à chaud le polymère silicone dans le méthanol puis à ajouter de l'eau à pH acide. Le polymère ainsi purifié est chauffé à 115°C sous vide de 20 mmHg afin d'éliminer l'eau ou l'alcool résiduel. Le produit est enfin mis à l'étuve à 100°C sous pression atmosphérique. On obtient un polymère de pureté supérieure à 95% en poids.

Exemple 2 : préparation d'un précurseur - POS (C) d'un POS peroxyde selon l'invention, ce précurseur étant un polydiméthylsiloxane à extrémités triméthylsilyles et porteur de substituants fonctionnels de type -propylanhydride succinique

[0061]



Synthèse de l'huile de silicone C à motifs anhydride succinique :

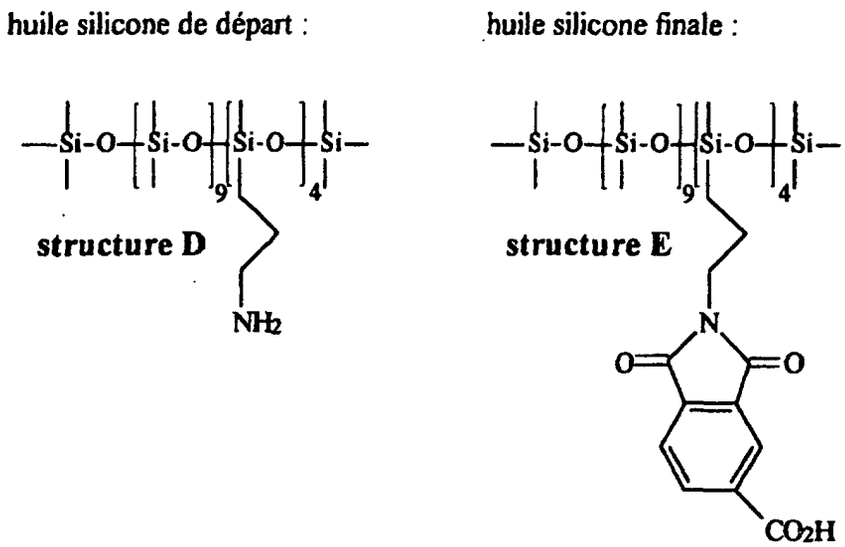
[0062] Dans un tricol de 500 ml muni d'une agitation mécanique, d'un réfrigérant, d'une ampoule de coulée, d'une sonde de température et sous balayage d'argon, on introduit 119,53 g d'allylanhydride succinique pur à plus de 99% molaire (0,85 mole) et 44,2 mg de platine de Karstedt à 10% en masse de platine. Le milieu réactionnel est porté à 90°C sous agitation puis on coule 175,53 g, d'huile de structure A (0,66 mole de fonction SiH) en 1h25. Le milieu réactionnel est laissé en contact à 90°C sous agitation pendant 4 heures. On traite ensuite le milieu réactionnel par

2% en poids de noir de carbone à 70°C pendant 4 heures. Après retour à température ambiante, on filtre sur carton sous pression d'azote le milieu réactionnel. Après avoir placé le milieu réactionnel dans un ballon monocol muni d'un barreau aimanté, on isole le polymère silicone greffé en dévolatilisant l'oligomère en excès par chauffage à 180°C sous vide de 2 mmHg. On obtient une huile silicone de structure C et de pureté égale à 94% en poids.

[0063] Pour purifier ce produit jusqu'à plus de 99% en poids de pureté, on a dévolatilisé le produit à l'aide d'une pompe à diffusion sous vide de 10^{-3} mmHg en chauffant le polymère de 120 à 160°C pendant 6 heures. On obtient alors un polymère silicone greffé propylanhydride succinique de pureté supérieure à 99% en poids. L'analyse infrarouge montre que l'anhydride n'est pas ouvert lors des traitements décrits dans les exemples.

Exemple 3 : préparation d'un précurseur - POS (E) d'un POS peroxyde selon l'invention, ce précurseur étant un polydiméthylsiloxane à extrémités triméthylsilyles et porteur de substituants fonctionnels de type -propyl-succinimide- benzoïque

[0064]



3.1. Préparation de silicone à fonction amine par coéquilibration :

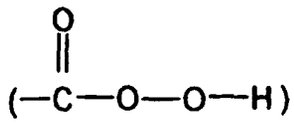
[0065] Dans un tricol muni d'un système de dévolatilisation, d'une agitation mécanique, d'une ampoule de coulée, d'une sonde de température et sous ciel d'argon, on introduit 50 g d'aminopropyldiméthoxyméthylsilane (0,3 mole) et on additionne en 1 heure une quantité de 27,6 g d'eau (1,5 mole). On porte à 110°C et on dévolatilise sous 11 mmHg afin de recueillir la quantité de méthanol de 19,2 g.
Après retour à la température et en ayant remplacé le système de distillation par un réfrigérant, on introduit en plus de 35,1 g de silane hydrolysé précédemment obtenu, 30,5 g d'octaméthyltétrasiloxane (0,1 mole soit 10% en excès), 34,3 g d'une huile silicone courte avec 6 siliciums de formule M_2D_4 et 5,3 g de siliconate de potassium à 15% en poids de potasse (80 ppm). Après chauffage à 130°C pendant 6 heures sous stripping d'azote, on neutralise le mélange réactionnel par addition de 12,3 g d'une solution d'ester silicié d'acide phosphorique à 9 % massique d'acide phosphorique. Suite à la neutralisation, on laisse le milieu en contact pendant 30 minutes à 80°C puis on dévolatilise sous 2 mmHg à 170°C. On obtient 113,5 g d'huile silicone de structure D.

3.2. Formation d'un silicone E à fonctions acide et imide

[0066] Dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant, d'une agitation mécanique, d'une ampoule de coulée, d'une sonde thermomètre, d'un système Dien Stark et sous ciel d'argon, on charge 28,8 g d'anhydride triméllique (0,15 mole), et 75 g de toluène et on coule en 1 heure 50,0 g d'huile silicone à fonction amine de structure D (0,15 mole de fonction amine). Le mélange réactionnel est laissé en contact à température ambiante pendant 1 heure puis le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 5 heures au cours du temps on suit l'élimination de l'eau. Après retour à la température ambiante, on filtre sur carton et sous pression le mélange réactionnel. Après avoir placé ce dernier dans un ballon monocol muni d'un barreau aimanté, on dévolatilise le solvant en chauffant à 110°C sous vide de 10 mmHg. On obtient

un polymère de structure E pur à 95% en poids.

EXEMPLE 5 : OBTENTION D'UN POS PEROXYDE DANS LEQUEL LES FONCTIONS FPO (-O-O-) DES SUBSTITUANTS E SONT COMPRISES DANS DES RESTES PERACIDES CARBOXYLIQUES



A PARTIR DU PRECURSEUR POS SELON L'EXEMPLE 2 (RESTES ANHYDRIDES PENDANTS)

5.1. Essai

[0067] Dans un tube pèse-matière:

- peser 250 mg d'huile silicone C de l'exemple 2 soit 0,615 mmole de fonctions anhydrides (4 fonctions par polymère)
- ajouter 0,5 ml d'acétate d'éthyle (AcOEt),
- peser 45 mg d'eau oxygénée à 70 % soit 0,926 mmole (excès 1,5 équivalent par rapport à la stochiométrie qui est de 1 H_2O_2 par anhydride).
- introduire 1 goutte de KOH (1N)
- ajouter un petit barreau magnétique
- agiter à température ambiante pendant 1 heure.

5.2. Traitement

[0068]

- ajouter 3 ml AcOET
- transférer dans une petite ampoule à décanter de 50 ml
- ajouter 3 ml d'eau permutée à 100 g/l de sulfate d'ammonium
- agiter, laisser décanter, éliminer la phase aqueuse inférieure
- recommencer l'opération encore 2 fois
- récupérer la phase organique dans un bécher de 50 ml,
- ajouter 1 g de $MgSO_4$ anhydre
- transférer dans un ballon taré de 50 ml, rincer 2 fois l'ampoule et MgSO4 par 1 ml d'ACOEt
- tirer à sec au Rotavapor, bain à 35° maxi
- tirer quelques minutes sous vide pompe, à froid (température ambiante)
- peser le produit obtenu

5.3. Dosage peroxydes dans l'huile silicone peroxydée

[0069] Appareil : METROHM Dosimat 665

5.3.1. Mode opératoire
En erlen de 50 ml :

- peser environ 250 mg d'huile peroxydée
- ajouter :
  - 20 ml de mélange ACIDE ACETIQUE / H_2O 80/20 et dissoudre
  - ou mieux 20 ml d'acide acétique pur, dissoudre, puis ajouter un peu d'eau
- ajouter 1 spatule (1g) de $NaHCO_3$ (inertage par CO_2)
- ajouter 1 spatule (1g) d'iodure de potassium
- boucher et mettre à l'obscurité 20 minutes minimum.

Transférer dans un bécher de 150 ml (forme haute) :

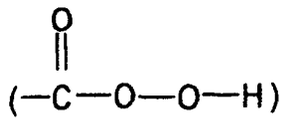
- rincer avec 50 ml d'eau distillée
- ajouter de l'acétone (maintient de la solubilité et antimousse)
- ajouter un barreau magnétique et mettre en place, dosage de l'iode libérée par une solution de THIOSULFATE DE SODIUM 0,1 N

5.3.2. Calculs
Nbre mmoles H_2O_2 = Vml x CO3 x CO2 / COO x CO1
% poids H_2O_2 = Nbre millimoles dosées x 34 / 1000
1 équivalent H_2O_2 = 1 équivalent R-CO-O-OH

5.3.3. Expression des résultats : % poids en équivalent H_2O_2
Etant donné que le précurseur -POS (huile - C -) préparé dans l'exemple 2 comprend les substituants E porteurs chacun d'un anhydride, et que l'on suppose que la réaction est totale (rendement d'oxydation = 100 %), alors pour une mole d'huile (- C -), on fait réagir 4 moles d'H_2O_2, soit en % en poids : 1 mole huile (- C -) = 1628 g, pour 4 moles H_2O_2 = 136 g, soit 8,35 % poids d'H_2O_2.

5.3.4. Résultat
La teneur en peracide de l'huile C oxydée est de 6,2 %, soit une oxydation de 6,2 / 8,35 x 100 = 74 %.

EXEMPLE 6 OBTENTION D'UN POS PEROXYDE DANS LEQUEL LES FONCTIONS FPO (-O-O-) DES SUBSTITUANTS E SONT COMPRISES DANS DES RESTES PERACIDES CARBOXYLIQUES



A PARTIR DU PRECURSEUR POS SELON L'EXEMPLE 2 (RESTES ANHYDRIDES PENDANTS)

[0070] En ballon de 100 ml, charger :

- 15 g d'huile C de l'exemple 2 (36,9 mmoles anhydride)
- 30 g d'acétate d'éthyle
- 2,7 g d'eau oxygénée 0 70 % (55,6 mmoles (x 1,5))
- 0,6 ml de KOH N (0,6 mmole)

Mettre un barreau magnétique et agiter. L'exothermie est immédiate, la température atteint 31°C.
Placer un cristallisoir d'eau froide pour ramener à température ambiante
Maintenir 1 heure
Transvaser en ampoule à décanter de 100 ml, rincer 2 fois le ballon par 10 ml d'AcOEt
Procéder à 8 lavages par 20 ml d'eau permutée à 100 g/l de sulfate d'ammo : la disparition de l'eau oxygénée dans les phases aqueuses est suivie par papier indicateur des peroxydes.
Sécher sur $MgSO_4$ anhydre
Filtrer sur verre fritté
Transvaser dans un ballon de 100 ml, rincer l'ampoule et le fritté
Tirer à sec au rotovapor, bain à 35° maxi.
Sécher sous vide pompe pendant 3 heures à température ambiante.
Poids obtenu : 15,4 g
Teneur en peracides : 5,46 % (exprimé en H_2O_2)
Oxydation : 65 %

EXEMPLE 7 : ETUDE DE LA STABILITE AU STOCKAGE DE POS PEROXYDES SELON L'INVENTION

[0071] Le POS utilisé est préparé selon la méthodologie donné à l'exemple 6.
Le produit est stocké seché à 5° C et 25° C.

On prélève des échantillons au cours du temps et en dose les peroxydes comme décrit supra en 5.3.

7.1. Stockage à 5° C de 0 à 30 jours
Les résultats sont donnés par le tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1

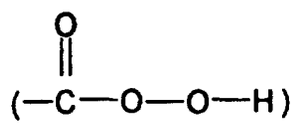
Durée (j)	% Peracides	% oxydation
0	5,72	100,0
2	5,48	95,8
6	5,08	88,8
13	3,82	66,8
22	2,90	50,7
30	1,70	30,0

7.2. Stockage à 5 °C, 0, 11 et 22 jours
Les résultats sont donnés par le tableau 2 ci-dessous

Tableau 2

Durée jours	% peracides 5° C	% oxydation 5°C
0	5,46	100,0
11	4,24	74,1
22	2,85	49,8

EXEMPLE 8 : OBTENTION D'UN POS PEROXYDE DANS LEQUEL LES FONCTIONS FPO (-O-O-) DES SUBSTITUANTS E SONT COMPRISES DANS DES RESTES PERACIDES CARBOXYLIQUES



A PARTIR DU PRECURSEUR POS SELON L'EXEMPLE 2 (RESTES ANHYDRIDES PENDANTS)

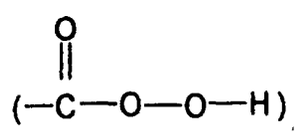
[0072] On reproduit l'exemple 5 à la différence près que l'on n'utilise pas de KOH.

Résultats :

[0073]

- Teneur en équivalent H_2O_2 = 0,59 %
- oxydation : 7 %

EXEMPLE 9 OBTENTION D'UN POS PEROXYDE DANS LEQUEL LES FONCTIONS FPO (-O-O-) DES SUBSTITUANTS E SONT COMPRISES DANS DES RESTES PERACIDES CARBOXYLIQUES



A PARTIR DU PRECURSEUR POS SELON L'EXEMPLE 2 (RESTES ANHYDRIDES PENDANTS)

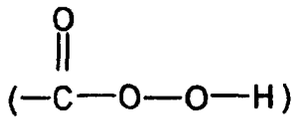
[0074] On reproduit l'exemple 6 à la différence près que l'on remplace la goutte de KOH par une goutte d'H_3PO_4 (85 % dans l'eau).

Résultats :

[0075]

- Teneur en équivalent H_2O_2 = 1,03 %
- oxydation : 12 %

EXEMPLE 10 : OBTENTION D'UN POS PEROXYDE DANS LEQUEL LES FONCTIONS FPO (-O-O-) DES SUBSTITUANTS E SONT COMPRISES DANS DES RESTES PERACIDES CARBOXYLIQUES



A PARTIR DU PRECURSEUR POS SELON L'EXEMPLE 1 (RESTES BENZOÏQUES PENDANTS)

[0076]

10.1 Essai

En tube pèse-matière :

- peser 250 mg d'huile silicone B de l'exemple 1, soit 0,578 mmoles de fonctions acides (4 fonctions par polymère)
- ajouter 0,5 ml d'acétate d'éthyle (AcOEt),
- peser 84 mg d'eau oxygénée à 70 % soit 1,729 mmoles (excès 3 équivalents par rapport à la stochiométrie qui est de 1 H_2O_2 par acide).
- 1 goutte H_2SO_4 (95 % dans l'eau)
- ajouter un petit barreau magnétique
- agiter à température ambiante pendant 2 heures, en présence d'un excès MgSO4 anhydre (> 100 mg).

10.2. Traitement

- ajouter 3 ml AcOET
- transférer dans une petite ampoule à décanter de 50 ml
- ajouter 3 ml d'eau permutée à 100 g/l de sulfate d'ammonium
- agiter, laisser décanter, éliminer la phase aqueuse inférieure
- recommencer l'opération encore 2 fois
- récupérer la phase organique dans un bêcher de 50 ml,
- ajouter 1 g de $MgSO_4$ anhydre
- transférer dans un ballon taré de 50 ml, rincer 2 fois l'ampoule et MgSO4 par 1 ml d'ACOEt
- tirer à sec au Rotavapor, bain à 35° maxi
- tirer quelques minutes sous vide pompe, à froid (température ambiante)
- peser le produit obtenu

10.3 Résultat

- Teneur en peracide : 0,66 %
- oxydation : 9 %

EXEMPLE 11 : EVALUATION DU POUVOIR BLANCHISSANT DU POS PEROXYDE DE L'EXEMPLE 6

11. 1 Méthode en développement de détermination du pouvoir blanchissant sur de la poudre d'hydroxyapatite HAP

[0077]

11. 1. 1. Principe

* Mesure du pouvoir blanchissant de composés oxydants, sur une poudre d'hydroxyapatite HAP, préalablement encrassée par une solution chaude de thé.

* Pouvoir blanchissant quantifié par mesures colorimétriques effectuées sur l'appareil Minolta CR-241.

11.1.2.Appareillage

A - Petits ustensiles

* Papier filtre, « filtration rapide » n°41 de Whatman pour la filtration de la solution de thé et pour la récupération de la poudre encrassée
* Papier filtre.GF/C diamètre de 47 mm de Whatman utilisé pour la récupération de la poudre blanchie
* Büchner (diamètre de 100 ou 160 mm), fiole à vide de 2 L, pompe à vide ou trompe à eau avec manomètre différentiel, joints en caoutchouc
* Pots en polystyrène cristal (transparent), capacité de - 40 ml

B - Appareils

* Colorimètre Minolta CR-241
* Agitateur va-et-vient Promax 2020
* Etuve (50 à 100 ° C)

C - Produits

* Eau désionisée
* Thé Lipton Yellow, qualité n°1
* Poudre d'hydroxyapatite HAP BIO-RAD
* Solution ou oxydante

11.1.3. Mode opératoire

A - Encrassement de la poudre HAP

a - Mesure de la blancheur initiale de la poudre
Une mesure de la blancheur initiale de la poudre HAP est effectuée. Elle s'effectue sur l'appareil Minolta CR-241. Trois mesures sont faites pour obtenir une valeur moyenne de Lo, ao, bo.

b -Décoction du thé, filtration
Dans un bêcher de 1 000 ml, 500 ml d'eau désionisée et 10 sachets de thé découpés sont introduits (C= ~ 40g/l) et portés à ~ 80°C sous agitation mécanique (200 tr/min) pendant 90 minutes.
L'agitation et la puissance de chauffe sont arrêtés. Une fois le milieu refroidi à ~ 40°C (durée nécessaire = ~ 90 min), il est filtré sous vide.
Le filtrat (= solution encrassante de thé) est récupéré. Son volume est réajusté à 500 ml avec de l'eau désionisée.

c - L'encrassement
7,5 g de poudre HAP sont introduits dans la solution de thé.
L'ensemble est à nouveau porté à ~ 80°C, sous agitation pendant 45 minutes.
Le chauffage et l'agitation sont arrêtés, le milieu refroidit à l'air ambiant (jusqu'à ~ 40°C) avant d'être filtré sous vide.

La poudre est lavée avec trois fois 20 ml d'eau désionisée chaude jusqu'à ce que le filtrat soit incolore.
Le filtre et la poudre sont placés à l'étuve [T= 50-100°C] jusqu'à évaporation complète de l'eau.
La poudre récupérée sous forme d'agglomérats est broyée à l'aide d'un mortier et d'un pilon.
Sa nouvelle blancheur est mesurée (Ls, as, bs) au Minolta CR-241.

B - Blanchiment de la poudre HA P encrassée

6.5 g de solution oxydante (contenant l'équivalent de 0.3 % en H_2O_2) et 50 mg de poudre HAP encrassée sont transvasés dans un flacon en polystyrène cristal de contenance - 40 ml.
Le tout est placé sur l'agitateur va-et-vient PROMAX 2020 pendant le temps souhaité (15 min, 30 min, 1h, 2h, ...) à raison de 250 allers-retours.
Le milieu est ensuite dilué par addition de 20 ml d'éthanol avant d'être filtré.
La poudre est lavée avec trois fois 30 ml d'éthanol.
L'ensemble filtre + poudre blanchie est séché à l'air libre sous hotte.
La nouvelle blancheur de la poudre blanchie peut être mesurée (Lc), et le pouvoir blanchissant de la solution oxydante peut être calculé.

11.1.4 Calculs

Le calcul du pouvoir blanchissant du composé oxydant s'effectue à partir de la valeur L donnée par le colorimètre, et obtenue après les différents traitements de la poudre HAP.
L* représente la clarté de l'échantillon, ses valeurs s'étendent entre 0 et 100.
On définit ainsi les différentes valeurs :

* Lo, clarté initiale avant encrassement.
* Ls, clarté après encrassement.
* Lc, clarté après blanchiment.

Le pouvoir blanchissant est calculé comme suit :

¤ Pouvoir blanchissant :

$$Pb = \frac{Lc - Ls}{Lo - Ls} \times 100$$

11.2 Mesure de la blancheur Lc obtenue dans le test décrit en 11.1 supra, avec le POS peroxydé de l'exemple 6

[0078]

11.2.1. Le blanchiment de la poudre HAP selon le point 11.1.3 B supra est effectué comme suit :
6,5 g de préparation oxydante contenant 300 mg de POS peroxydé selon l'exemple 6 dispersés dans 6,2 g d'eau inversée par agitation manuelle.
et 50 mg de poudre HAP encrassée sont transvasés dans un flacon en polystyrène cristal de contenance 40 mg.
On procède ensuite comme indiqué au point 11.1.3. B.
11.2.2 Résultats

Tableau 3

Temps **(min)**	Lc avec témoin eau	Pb*	Lc avec POS peroxydé	Pb*
0	50	0	50	0
15	49	0	69	45
60	49	0	69	45
120	49	0	70	48

* $Pb = \frac{Lc - Ls}{Lo - Ls} \times 100$
Ls = 50 et Lo = 92

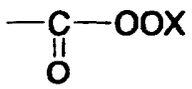
Revendications

1. Polyorganosiloxanes (POS) comprenant des motifs siloxaniques de formule (I) suivante :

$$R_aE_bG_cSiO_{\frac{4-(a+b+c)}{2}} \qquad (I)$$

→ dans laquelle :

a+b+c=0à3
a, b, c = 0 à 3
R correspond à un ou plusieurs radicaux identiques ou différents, R étant choisi parmi les groupements monovalents hydrocarbonés, de préférence parmi les alkyles linéaires, ramifiés et/ou cycliques et/ou les aryles, et plus préférentiellement encore parmi les alkyles linéaires ou ramifiés en C_1-C_4 et les groupes phényle, xylyle et tolyle ;
E correspond à un ou plusieurs substituants fonctionnels identiques ou différents entre eux, monovalents, choisis parmi les groupements hydrocarbonés (cyclo)aliphatiques et/ou aromatiques et/ou hétérocycliques et porteurs d'une ou plusieurs fonctions peroxyde d'acyle Fpo de formule



avec X correspondant à H, à un halogène de préférence le chlore ou à un cation permettant de former un sel avec l'anion peroxyde d'acyle et choisi de préférence parmi les éléments des colonnes Ia et IIA de la classification périodique, et comportant éventuellement chacun une ou plusieurs fonctions Fstab stabilisantes de Fpo, identiques ou différentes entre elles et choisies parmi les fonctions susceptibles de se lier par l'intermédiaire de liaisons faibles avec les fonctions Fpo ;
G correspond à un ou plusieurs substituants fonctionnels identiques ou différents entre eux et comportant chacun une ou plusieurs fonctions Fstab stabilisantes de Fpo, identiques ou différentes entre elles et choisies parmi les fonctions susceptibles de se lier par l'intermédiaire de liaisons faibles avec les fonctions Fpo ;

→ avec les conditions selon lesquelles :

. (i) . la concentration en fonctions [Fpo] exprimée par le ratio

$$\frac{\textit{nombre Fpo}}{\textit{nombre total d'atomes de silicium dans le POS}}$$

est définie comme suit :

Δ	0 < [Fpo]
Δ de préférence	0,01 ≤ [Fpo] ≤ 1,0
Δ et plus préférentiellement encore	0,1 ≤ [Fpo] ≤ 0,6.

. (ii). la concentration en % molaire en motifs siloxaniques T (a + b + c = 1) et/ou Q (a + b + c = 0) est définie comme suit :

Δ	0 ≤ [T et/ou Q] ≤ 20
Δ de préférence	0 ≤ [T et/ou Q] ≤ 10
Δ et plus préférentiellement encore,	0 ≤ [T et/ou Q] ≤ 8.

2. Polyorganosiloxanes selon la revendication 1 **caractérises en ce que**, dans le ou les substituants G de la formule (I) les Fstab correspondent à des fonctions pouvant générer des liaisons faibles (liaisons hydrogène) avec Fpo,

et sélectionnées dans le groupe comprenant :

→ les motifs fonctionnels comportant de l'azote et/ou de l'oxygène et/ou du fluor, et/ou du soufre et/ou du phosphore ; les motifs carboxyliques, carboxylates, amides, imides, sulfonamides, hydroxyles, alcoxyles, amines ou organo-fluorés, étant préférés ;
→ les motifs cationiques, de préférence ceux comprenant un ou plusieurs ammoniums quaternaires ;
→ les motifs chélatants comportant une ou plusieurs fonctions éther et/ou une ou plusieurs fonctions amines, et/ou les motifs chélatants phosphonates et/ou sulfonates.

3. Polyorganosiloxanes selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, **caractérisés en ce qu'**ils répondent à la formule (**II**) donnée ci-après :

$$\textbf{(II)}\quad R^1{}_3SiO\text{——}[SiR^2{}_2O]_m\text{—}[SiR^2EO]_n\text{—}[SiR^2GO]_o\text{—}SiR^3{}_3$$

dans laquelle :

. R^1, R^3 représentant indépendamment un hydrogène, un hydroxyle

ou un reste monovalent répondant à la même définition que celle donnée pour **R** supra ;

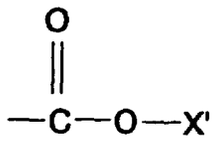
. R^2 représentent indépendamment l'hydrogène, un hydroxyle ou un reste monovalent répondant à la même définition que celle donnée pour R supra ;
. $2 \leq m + n + o \leq 300$
de préférence $3 \leq m + n + o \leq 50$
et plus préférentiellement encore $5 \leq m + n + o \leq 20$
. $0 \leq m \leq 200$
de préférence $1 \leq m \leq 100$
et plus préférentiellement encore $1 \leq m \leq 10$
. $0 \leq n \leq 50$
de préférence $1 \leq n \leq 10$
et plus préférentiellement encore $2 \leq n \leq 4$
. $0 \leq o \leq 50$
de préférence $1 \leq o \leq 10$
et plus préférentiellement encore $2 \leq o \leq 4$.

4. Polyorganosiloxanes selon la revendication, 3, **caractérisés en ce que** :

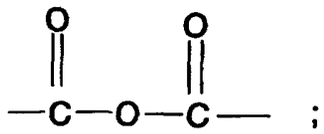
Δ R^1, R^3 = alkyle en C_1-C_3, de préférence - CH_3
Δ R^2 = alkyle en C_1-C_3, de préférence - CH_3
Δ le ou les substituants fonctionnels E, comprennent à la fois des fonctions Fpo et Fstab.

5. Polyorganosiloxanes selon l'une quelconque des revendications précédentes **caractérisés en ce que** E comprend une fonction peracide carboxylique Fpo et une fonction acide carboxylique Fstab.

6. Procédé de préparation des POS selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce qu'**il consiste essentiellement à oxyder des précurseurs polysiloxaniques desdits POS, à l'aide d'au moins un oxydant de préférence choisi dans le groupe comprenant :
H_2O_2, O_2, O_3 et leurs mélanges,
ces précurseurs polysiloxaniques se distingant des polyorganosiloxanes (POS) **en ce qu'**ils comportent une ou plusieurs fonctions F'po précurseurs de Fpo et constituées :
par des restes carboxyles :



avec X' répondant à la même définition que celle donnée pour X dans la revendication 1 ;
et/ou par des restes anhydrides d'acide



7. Procédé selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** les précurseurs polyorganosiloxaniques sélectionnés sont :

⇒ porteurs de fonctions F'po anhydrides, l'oxydation étant effectuée à l'aide d'H_2O_2 en présence d'un catalyseur de type base forte, de préférence la potasse ;
⇒ et/ou porteurs de fonctions F'po carboxyliques - de préférence benzoyles-, l'oxydation étant effectuée à l'aide d'H_2O_2 en présence d'un catalyseur de type acide fort.

8. Procédé selon la revendication 17, **caractérisé en ce que** les précurseurs polyorganosiloxaniques sont porteurs de fonctions F'po anhydride succinique reliées aux atomes de silicium par une rotule $-(CH_2)_3-$.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, **caractérisé en ce que** l'on met en oeuvre des précurseurs - POS de pureté molaire ≥ 90 %, de préférence ≥ 95 %.

10. Utilisation des polyorganosiloxanes (POS) faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 1 à 8, ou obtenus selon le procédé faisant l'objet de l'une quelconqus des revendications 9 à 12, dans une composition dentaire, comme agent pour le blanchiment des dents.

11. Composition dentaire - en particulier dentifrice - **caractérisée en ce qu'**elle comprend au moins un polyorganosiloxane (POS) faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 1 à 5, ou obtenu selon le procédé faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 6 à 9, à titre d'agent de blanchiment.

12. Composition dentaire selon la revendication 11, **caractérisée en ce qu'**elle comprend :

. de 0,1 à 40 % en poids d'au moins un polyorganosiloxane (POS)
. de 5 à 40% en poids d'au moins un agent polissant
. et de 0,005 à 2% en poids d'au moins un composé fluoré.

Patentansprüche

1. Polyorganosiloxane (POS), enthaltend Siloxaneinheiten der folgenden Formel (I)

$$R_aE_bG_cSiO_{\frac{4-(a+b+c)}{2}} \qquad (I)$$

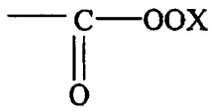
wobei

a+b+c=0 bis 3

a, b, c = 0 bis 3

R einem oder mehreren Resten, identisch oder verschieden, entspricht, wobei R ausgewählt ist aus einwertigen (monovalenten) Kohlenwasserstoffresten, vorzugsweise linearen, verzweigten und/oder ringförmigen Alkylen und/oder Arylen, besonders bevorzugt linearen oder verzweigten C_1-C_4-Alkylen und den Gruppen Phenyl, Xylyl und Tolyl;

E einem oder mehreren einwertigen funktionellen Substituenten, identisch oder verschieden, ausgewählt aus (cyclo)aliphatischen und/oder aromatischen und/oder heterocyclischen Gruppen, die ein oder mehrere Acylperoxidfunktionen Fpo der Formel



tragen, wobei X H, einem Halogen, vorzugsweise Chlor, oder einem Kation entspricht, welches die Bildung eines Salzes mit einem Acylperoxidanion ermöglicht, vorzugsweise ausgewählt aus Elementen der Gruppen Ia und IIA des Periodensystems der Elemente und enthaltend gegebenenfalls jeweils ein oder mehrere Funktionen Fstab, identisch oder verschieden, welche in bezug auf Fpo stabilisierend sind und ausgewählt sind aus Funktionen, die sich über schwache Bindungen mit den Funktionen Fpo verbinden können;

G einem oder mehreren funktionellen Substituenten, identisch oder verschieden, entspricht, die jeweils ein oder mehrere Funktionen Fstab, identisch oder verschieden, umfassen, die in bezug auf Fpo stabilisierend sind und ausgewählt sind aus Funktionen, die sich über schwache Bindungen mit den Funktionen Fpo verbinden können;

mit der Maßgabe:

- (i) daß die Konzentration an Funktionen [Fpo], berechnet als Verhältnis

$$\frac{\text{Anzahl Fpo}}{\text{Gesamtanzahl an Siliciumatomen in den POS}}$$

wie folgt definiert ist:

Δ	0 < [Fpo]
Δ vorzugsweise	0,01 ≤ [Fpo] ≤ 1,0
Δ besonders bevorzugt	0,1 ≤ [Fpo] ≤ 0,6

- (ii) daß die Konzentration in Mol-% an Siloxaneinheiten T (a+b+c = 1) und/oder Q (a+b+c = 0) wie folgt definiert ist:

Δ	0 ≤ [T und/oder Q] ≤ 20
Δ vorzugsweise	0 ≤ [T und/oder Q] ≤ 10
Δ besonders bevorzugt	0 ≤ [T und/oder Q] ≤ 8.

2. Polyorganosiloxane nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** in dem oder den Substituenten G der Formel (I) die Reste Fstab Funktionen entsprechen, die mit Fpo schwache Bindungen (Wasserstoffbindungen) ausbilden können und die ausgewählt sind aus der Gruppe von:

- funktionellen Einheiten mit Stickstoff und/oder Sauerstoff und/oder Fluor und/oder Schwefel und/oder Phosphor; Carboxyl-, Carboxylat-, Amid-, Imid-, Sulfonamid-, Hydroxyl-, Alkoxyl-, Amin- oder Organofluoreinheiten, die bevorzugt sind;

- kationischen Einheiten, vorzugsweise solchen, die ein oder mehrere quaternäre Amoniumgruppen umfassen,

- chelatbildenden bzw. chelatisierenden Einheiten mit einer oder mehreren Etherfunktionen und/oder einer oder mehreren Aminfunktionen und/oder chelatbildenden bzw. chelatisierenden Phosphonat- und/oder Sulfonateinheiten.

3. Polyorganosiloxane nach einem der Ansprüche 1 bis 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie der folgenden Formel (II) entsprechen

$$R^1{}_3SiO—[SiR^2{}_2O]_m—\ [SiR^2EO]_n—[SiR^2GO]_o—SiR^3{}_3 \qquad (II)$$

wobei:

- R^1 und R^3 unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxyl oder einen einwertigen Rest darstellen, welcher derselben Definition entspricht, wie sie zuvor für R gegeben worden ist;

- R^2 unabhängig Wasserstoff, Hydroxyl oder einen einwertigen Rest darstellt, welcher derselben Definition entspricht, wie sie zuvor für R gegeben worden ist;

- $2 \leq m+n+o \leq 300$
  vorzugsweise $3 \leq m + n + o \leq 50$
  besonders bevorzugt $5 \leq m + n + o \leq 20$

- $0 \leq m \leq 200$
  vorzugsweise $1 \leq m \leq 100$
  besonders bevorzugt $1 \leq m \leq 10$

- $0 \leq n \leq 50$
  vorzugsweise $1 \leq n \leq 10$
  besonders bevorzugt $2 \leq n \leq 4$

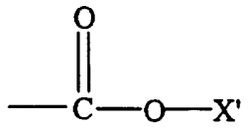
- $0 \leq o \leq 50$
  vorzugsweise $1 \leq o \leq 10$
  besonders bevorzugt $2 \leq o \leq 4$.

4. Polyorganosiloxane nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, daß**

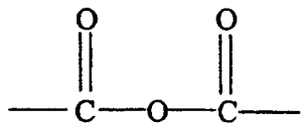
Δ	R^1, R^3 = C_1-C_3-Alkyl, vorzugsweise $-CH_3$
Δ	R^2 = C_1-C_3-Alkyl, vorzugsweise $-CH_3$
Δ	wobei der oder die funktionellen Substituenten E gleichzeitig Funktionen Fpo und Fstab enthalten.

5. Polyorganosiloxane nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** E eine Carboxylpersäurefunktion Fpo und eine Carboxylsäurefunktion Fstab enthält.

6. Verfahren zur Herstellung von POS nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Verfahren im wesentlichen darin besteht, Polysiloxanvorläufer dieser POS mit Hilfe mindestens eines Oxidationsmittels zu oxidieren, welches vorzugsweise ausgewählt ist aus der Gruppe von H_2O_2, O_2, O_3 und deren Mischungen, wobei sich die Polysiloxanvorläufer von den Polyorganosiloxanen (POS) dadurch unterscheiden, daß sie ein oder mehrere Funktionen F'po, die Vorläufer von Fpo sind, umfassen und aus Carbonsäureresten



wobei X' derselben Definition wie sie zuvor für X in Anspruch 1 gegeben worden ist, entspricht; und/oder aus Säureanhydridresten



bestehen.

7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Polyorganosiloxanvorläufer ausgewählt sind aus:

⇒ Trägem von Anhydridfunktionen F'po, wobei die Oxidation mit Hilfe von H_2O_2 in Gegenwart eines Katalysators vom Typ einer starken Base, vorzugsweise Kaliumhydroxid, durchgeführt wird;

⇒ und/oder Trägem von Carboxylfunktionen F'po, vorzugsweise Benzoylfunktionen, wobei die Oxidation mit Hilfe von H_2O_2 in Gegenwart eines Katalysators vom Typ einer starken Säure durchgeführt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Polyorganosiloxanvorläufer Succinanhydridfunktionen F'po tragen, die über die Siliciumatome über eine Einheit $-(CH_2)_3-$ verbunden sind.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** man die POS-Vorläufer mit einer molaren Reinheit ≥ 90 %, vorzugsweise ≥ 95 %, einsetzt.

10. Verwendung von Polyorganosiloxanen (POS) nach einem der Ansprüche 1 bis 5 oder erhältlich nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9 in einer Zahnpflegemittelzusammensetzung als Mittel zum Bleichen von Zähnen.

11. Zahnpflegemittelzusammensetzung, insbesondere Zahnpasta bzw. Zahncreme, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie mindestens ein Polyorganosiloxan (POS) nach einem der Ansprüche 1 bis 5 oder erhältlich nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9 als Bleichmittel enthält.

12. Zahnpflegemittelzusammensetzung nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie enthält:

- 0,1 bis 40 Gew.-% mindestens eines Polyorganosiloxans (POS)
- 5 bis 40 Gew.-% mindestens eines Poliermittels und
- 0,005 bis 2 Gew.-% mindestens einer fluorierten Verbindung.

Claims

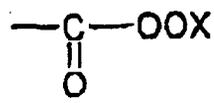
1. Polyorganosiloxanes (POSs) comprising siloxane units of following formula (I):

$$R_aE_bG_cSiO_{\frac{4-(a+b+c)}{2}} \qquad \text{(I)}$$

→ in which

a + b + c = 0 to 3
a, b, c = 0 to 3
R corresponds to one or more identical or different radicals, R being chosen from monovalent hydrocarbonaceous groups, preferably from linear, branched and/or cyclic alkyls and/or aryls, and more preferably still from linear or branched C_1-C_4 alkyls and phenyl, xylyl and tolyl groups;

E corresponds to one or more monovalent functional substituents, which are identical to or different from one another, chosen from (cyclo)aliphatic and/or aromatic hydrocarbonaceous groups and/or heterocyclic groups and carrying one or more acyl peroxide functional groups Fpo of formula



with X corresponding to H, a halogen, preferably chlorine, or to a cation which makes it possible to form a salt with the acyl peroxide anion and which is preferably chosen from the elements from columns Ia and IIa of the Periodic Table, and each optionally comprising one or more Fpo-stabilizing functional groups Fstab which are identical to or different from one another and are chosen from functional groups capable of bonding via weak bonds with the Fpo functional groups;
G corresponds to one or more functional substituents, identical to or different from one another, each comprising one or more Fpo-stabilizing functional groups Fstab which are identical to or different from one another and are chosen from functional groups capable of bonding via weak bonds with the Fpo functional groups;

→ with the conditions according to which:

. (i). the concentration of [Fpo] functional groups, expressed by the ratio

$$\frac{\textit{Fpo number}}{\textit{Total number of silicon atoms in the POS}}$$

is defined as follows:

Δ $0 < [Fpo]$
Δ preferably $0.01 \leq [Fpo] \leq 1.0$
Δ and more preferably still $0.1 \leq [Fpo] \leq 0.6$,

. (ii). the concentration as mol% of T siloxane units (a + b + c = 1) and/or Q siloxane units (a + b + c = 0) is defined as follows:

Δ $0 \leq [T \text{ and/or } Q] \leq 20$
Δ preferably $0 \leq [T \text{ and/or } Q] \leq 10$
Δ and more preferably still $0 \leq [T \text{ and/or } Q] \leq 8$.

2. Polyorganosiloxanes according to claim 1, **characterized in that**, in the G substituent or substituents of the formula (I), the Fstabs correspond to functional groups which can generate weak bonds (hydrogen bonds) with Fpo and which are selected from the group consisting of:

→ functional units comprising nitrogen and/or oxygen and/or fluorine and/or sulphur and/or phosphorus; carboxylic, carboxylate, amide, imide, sulphonamide, hydroxyl, alkoxy, amine or organofluorinated units being preferred;
→ cationic units, preferably those comprising one or more quaternary ammoniums;
→ chelating units comprising one or more ether functional groups and/or one or more amine functional groups, and/or phosphonate and/or sulphonate chelating units.

3. Polyorganosiloxanes according to either one of claims 1 and 2, **characterized in that** they correspond to the formula (II) given below:

$$\text{(II)}\quad R^1_3SiO-[SiR^2_2O]_m-[SiR^2EO]_n-[SiR^2GO]_o-SiR^3_3$$

in which:

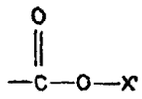
- R^1 and R^3 independently represent a hydrogen, a hydroxyl or a monovalent residue corresponding to the same definition as that given for R above;
- R^2 independently represents hydrogen, a hydroxyl or a monovalent residue corresponding to the same definition as that given for R above;
- $2 \leq m + n + o \leq 300$
- preferably $3 \leq m + n + o \leq 50$
- and more preferably still $5 \leq m + n + o \leq 20$
- $0 \leq m \leq 200$
- preferably $1 \leq m \leq 100$
- and more preferably still $1 \leq m \leq 10$
- $0 \leq n \leq 50$
- preferably $1 \leq n \leq 10$
- and more preferably still $2 \leq n \leq 4$
- $0 \leq o \leq 50$
- preferably $1 \leq o \leq 10$
- and more preferably still $2 \leq o \leq 4$.

4. Polyorganosiloxanes according to claim 4, **characterized in that**:

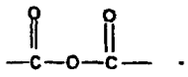
Δ R^1 and R^3 = C_1-C_3 alkyl, preferably $-CH_3$
Δ R^2 = C_1-C_3 alkyl, preferably $-CH_3$
Δ the functional substituent or substituents E simultaneously comprise Fpo and Fstab functional groups.

5. Polyorganosiloxanes according to any one of the preceding claims, **characterized in that** E comprises, an Fpo percarboxylic acid functional group and an Fstab carboxylic acid functional group.

6. Process for the preparation of the POSs according to any one of claims 1 to 5, **characterized in that** it consists essentially in oxidizing polysiloxane precursors of the said POSs using at least one oxidizing agent preferably chosen from the group consisting of:
H_2O_2, O_2, O_3 and their mixtures,
these polysiloxane precursors being distinguished from the polyorganosiloxanes (POSs) **in that** they comprise one or more F' po functional groups which are Fpo precursors and are composed:
of carboxyl residues:



with X' corresponding to the same definition as that given for X in claim 1; and/or of acid anhydride residues:



7. Process according to claim 6, **characterized in that** the polyorganosiloxane precursors selected:

⇒ carry F'po anhydride functional groups, the oxidation being carried out using H_2O_2 in the presence of a catalyst of strong base type, preferably potassium hydroxide,
⇒ and/or carry F'po carboxylic functional groups, preferably benzoyl groups, the oxidation being carried out using H_2O_2 in the presence of a catalyst of strong acid type.

8. Process according to claim 7, **characterized in that** the polyorganosiloxane precursors carry F'po succinic anhydride functional groups connected to the silicon atoms via a $-(CH_2)_3-$ linking unit.

9. Process according to any one of claims 6 to 8, **characterized in that** use is made of POS precursors with a molar purity ≥ 90%, preferably ≥ 95%.

10. Use of the polyorganosiloxanes (POSs) forming the subject-matter of any one of claims 1 to 8 or obtained according to the process forming the subject-matter of any one of claims 9 to 12 in a dental composition, as agent for bleaching the teeth.

11. Dental composition, in particular a dentifrice, **characterized in that** it comprises at least one polyorganosiloxane (POS) forming the subject-matter of any one of claims 1 to 5 or obtained according to the process forming the subject-matter of any one of claims 6 to 9 as bleaching agent.

12. Dental composition according to claim 11, **characterized in that** it comprises:

- from 0.1 to 40% by weight of at least one polyorganosiloxane (POS)
- from 5 to 40% by weight of at least one polishing agent
- and from 0.005 to 2% by weight of at least one fluorinated compound.