



**República Federativa do Brasil**  
Ministério da Indústria, Comércio Exterior  
e Serviços  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) PI 1009670-1 B1**

**(22) Data do Depósito: 15/06/2010**

**(45) Data de Concessão: 05/12/2017**



---

**(54) Título:** COMPOSIÇÕES DE CUIDADO ORAL, USO DE UM CORANTE POLIMÉRICO E MÉTODO PARA MODIFICAR A COR DOS DENTES

**(51) Int.Cl.:** A61K 8/81; A61Q 11/00; C09B 69/10

**(52) CPC:** A61K 8/8152,A61K 8/8164,A61Q 11/00,C09B 69/101,A61K 2800/57,A61K 2800/42

**(30) Prioridade Unionista:** 26/06/2009 EP 09163936.9

**(73) Titular(es):** UNILEVER N.V.

**(72) Inventor(es):** STEPHEN NORMAN BATCHELOR; ANDREW JOINER; CAROLE JANE PHILPOTTS; JINFANG WANG; QINGSHENG TAO; SHENG MENG

**“COMPOSIÇÕES DE CUIDADO ORAL, USO DE UM CORANTE POLIMÉRICO  
E MÉTODO PARA MODIFICAR A COR DOS DENTES”**

**CAMPO DA INVENÇÃO**

[001] A presente invenção está relacionada a composições de cuidado oral para modificar a cor dos dentes, em particular para melhorar a aparência branca dos dentes.

**ANTECEDENTES DA INVENÇÃO**

[002] Certas composições para o branqueamento dos dentes já são conhecidas.

[003] O documento US 6.030.222 (Tarver) descreve uma composição para o branqueamento compreendendo um corante que, quando absorvido pelo dente, faz com que o dente reflita uma cor de luz que é mais branca do que a cor de luz inicial refletida pelo dente.

[004] O documento US 2006/0104922 (Tarver) descreve um sistema de clareamento dental para esconder descoloração dos dentes. O sistema compreende um único corante substancialmente violeta, espectralmente puro, e um veículo para aplicá-lo nos dentes.

[005] O documento EP 1.935.395 (Brignoli e Joiner) descreve um sistema de clareamento dental compreendendo um pigmento e um auxiliar de deposição solúvel para dito pigmento.

[006] Algumas outras publicações descrevem o uso de corantes poliméricos, em grande parte para o tingimento de têxteis ou de cabelo.

[007] O documento WO 06/055787 (Procter and Gamble), descreve corantes ligados ao éter de celulose em formulações de lavanderia. Os corantes poliméricos são reivindicados por trabalhar eficazmente em vestuário celulósico.

[008] Os documentos WO 06/055843, WO 07/087252, WO 08/091524, e WO 08/100445 (todos Milliken) descrevem corantes ligados a

grupos poliéteres, para uso em formulações de lavanderia. O benefício da mudança de cor é encontrado predominantemente em vestuário celulósico.

[009] O documento EUA 4.137.243 (Milliken) descreve corantes derivados de antraquinona polimérica e sua utilização na produção de têxteis e/ou acabamentos.

[0010] O documento WO 08/009579 (Ciba) descreve cadeias poliméricas catiônicas com corantes com carga catiônica para a utilização no tingimento de cabelo.

[0011] O documento WO 09/030614 (Ciba) descreve composições para cuidado pessoal compreendendo complexos de corante-polímero.

#### **DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO**

[0012] O objetivo da presente invenção é fornecer um produto para modificar a cor dos dentes, em particular para aumentar a brancura aparente dos dentes.

[0013] Em um primeiro aspecto da presente invenção, é fornecida uma composição de cuidado oral que compreende um corante polimérico, para modificar a cor dos dentes.

[0014] Em um segundo aspecto da presente invenção, é fornecido o uso de um corante polimérico, para a fabricação de uma composição de cuidado oral para modificar a cor dos dentes.

[0015] Em um terceiro aspecto da presente invenção, é fornecida uma composição de cuidado oral que compreende um corante polimérico em que a funcionalidade corante está covalentemente ligada ao restante do polímero.

[0016] Em um quarto aspecto da presente invenção, é fornecido um método para modificar a cor dos dentes, dito método compreendendo a aplicação de uma composição de cuidado oral compreendendo um corante polimérico.

### DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[0017] Os inventores revelaram que um excelente clareamento dental pode ser obtido pelo uso da presente invenção com corantes poliméricos de cor apropriada (vide a seguir). Acredita-se que os corantes poliméricos utilizados na presente invenção se depositam com a eficiência relativamente alta sobre a superfície dos dentes, melhorando assim a sua eficácia. Um benefício associado é que os corantes poliméricos são muito menos propensos a precisar de um auxiliar de deposição do que os corantes ou pigmentos simples.

[0018] A aplicação da composição de cuidado oral é nos dentes, normalmente diretamente sobre os dentes, por exemplo, ao utilizar um creme dental, enxaguatório bucal ou tratamento sem enxágue. De preferência, a composição de cuidado oral é um creme dental e é aplicada utilizando uma escova de dente.

[0019] A cor para a qual os dentes são modificados depende da cor do corante polimérico utilizado. Em realizações preferidas, o corante polimérico leva ao branqueamento dos dentes. Isto pode ser conseguido pelo uso de um corante polimérico que apresenta uma cor azul ou violeta. Os corantes poliméricos deste tipo possuem um ângulo *hue* (de saturação da cor) no sistema CIELAB de 220 a 320 graus, de preferência, entre 250 e 290 graus, quando depositado em dentes humanos. Uma descrição detalhada do ângulo *hue* pode ser encontrada na pág. 57 da *Colour Chemistry*, 3ª edição por H. Zollinger, publicado pela Wiley-VCH.

[0020] A absorção máxima para o corante polimérico que está em um intervalo de 400 a 700 nm é denominada  $\lambda_{max}$ . De preferência, o corante polimérico possui um  $\lambda_{max}$  de 500 a 580 nm, de maior preferência, de 520 a 560 nm.

[0021] O comprimento de onda da absorção máxima de luz para o corante polimérico em um intervalo de 400 a 700 nm é denominado  $\lambda_{\max}$ . De preferência, o corante polimérico possui um  $\lambda_{\max}$  de 500 a 650 nm, de maior preferência, de 535 a 590 nm.

[0022] O valor de absorbância para o corante polimérico em sua  $\lambda_{\max}$  é, de preferência, de pelo menos 0,01 e, de maior preferência, de pelo menos 0,2. Os valores de absorção são medidos em soluções aquosas a 1%, opcionalmente, com 0,1% em peso de alquilbenzenossulfonato linear presente, em células de 1 centímetro.

[0023] O efeito de clareamento preferido é obtido pelo corante polimérico depositada sobre os dentes e resultando em luz suficiente sendo refletida a partir dos dentes para que eles sejam percebidos como mais brancos.

[0024] A cor preferida do corante polimérico é tipicamente alcançada pela incorporação de unidades de corante contendo cor azul ou violeta, isto é, contendo um ângulo *hue* de 220 a 320 graus, de maior preferência, entre 250 e 290 graus. Alternativamente, no entanto, a cor pode ser obtida através da incorporação de uma mistura de unidades corantes contendo ângulos *hue* fora do intervalo preferido, por exemplo, através da mistura de unidades corantes vermelhas e verde-azul em um determinado corante polimérico.

[0025] Em outra realização alternativa, o clareamento dos dentes pode ser obtido através da aplicação de uma mistura de corantes poliméricos contendo ângulos *hue* fora do intervalo preferido; por exemplo, corantes poliméricos vermelhos e verde-azul.

[0026] As unidades corantes no corante polimérico são, de preferência, selecionadas a partir das seguintes classes cromóforas: antraquinona, azo, trifenil metano, azina, xanteno, indigóide, metano e

ftalocianina; elas são de maior preferência, selecionadas a partir da antraquinona, azo, trifenil metano, xanteno e indigóide. Os corantes poliméricos que compreendem unidades corantes de antraquinona são particularmente preferidos, especialmente aqueles desprovidos de grupos carregados ou contendo um ou dois grupos sulfonatos ( $\text{SO}_3^-$ ) covalentemente ligado a eles.

[0027] Em geral, o corante polimérico apresenta um peso molecular médio em um intervalo de 1.000 a 500.000, de preferência, de 2.500 a 250.000, de maior preferência, de 5.000 a 50.000. O peso molecular médio numérico é a média aritmética simples dos pesos moleculares das macromoléculas individuais. Estes são determinados medindo o peso molecular das moléculas poliméricas  $x$ , somando os pesos, e dividindo por  $x$ . Os pesos moleculares podem ser determinados por Cromatografia de Permeação em Gel.

[0028] Os corantes poliméricos preferidos para modificar a cor dos dentes têm a funcionalidade corante covalentemente ligada ao restante do polímero. Os corantes poliméricos particularmente preferidos são da forma:



em que Y é uma ligação entre o corante e a cadeia polimérica e  $x$  é o número de unidades corantes associadas a uma determinada molécula polimérica. Y é tipicamente um grupo orgânico de ligação ligando covalentemente um anel aromático do corante à cadeia polimérica. De preferência, Y é de 1 a 8 átomos, de maior preferência, de 3 a 6 átomos; os átomos sendo selecionados a partir de: C, N, O e S. A cadeia polimérica também pode ser diretamente conectada ao corante e, neste caso, Y é uma ligação covalente.

[0029] Y pode ser selecionado a partir de:  $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R})-$ ,  $-\text{N}(\text{R})\text{C}(\text{O})-$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{OR}'$ ,  $-\text{N}(\text{R})-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{S}(\text{O}_2)-$ ,  $-\text{S}(\text{O}_2)\text{N}(\text{R})-$ ,  $-\text{N}(\text{COR})-$  e  $\text{N}(\text{SO}_2\text{R})-$ , em que R é selecionado a partir de H, alquila C1-C6 ramificada ou linear, fenila e

grupos benzila e R' é um grupo alquilenos. De maior preferência, o grupo orgânico de ligação é o -N(R)C(O)-, e R é, de maior preferência, H ou Me.

[0030] A relação das unidades corantes para as unidades de monômero polimerizado na cadeia polimérica do corante polimérico pode ser crucial para a sua eficácia. Esta relação não pode ser menor do que 1:10.000, mas normalmente é, pelo menos, 1:100 e é, de preferência, pelo menos, 1:50. De preferência, a pró-molécula é superior a 1:3, de maior preferência, não superior a 1:5 e, de maior preferência, ainda, não superior a 1:7.

[0031] Durante toda esta especificação, uma unidade corante deve ser entendida como uma funcionalidade corante individual. Tais unidades estão tipicamente associadas a uma única unidade de monômero polimerizado na cadeia polimérica.

[0032] O corante polimérico pode ser obtido pela adição de unidades corantes a um polímero pré-formado ou por uma reação de polimerização envolvendo um monômero que compreende uma unidade corante. Os corantes poliméricos obtidos pelo método anterior são os preferidos. Os corantes poliméricos obtidos por este último método são tipicamente copolímeros do monômero que compreende a unidade corante e um ou mais monômeros que não compreendem unidades corantes.

[0033] A adição de unidades corantes de um polímero pré-formado pode ser realizada utilizando corantes reativos, que carregam grupos reativos que podem reagir com grupos OH, SH ou NH<sub>2</sub> no polímero pré-formado. Os exemplos de tais unidades corantes estão listados como corante reativo no índice de cor, por exemplo, azul reativo 19, azul reativo 2, azul reativo 4, azul reativo 6, azul reativo 7, azul reativo 11 e azul reativo 12. Para obter o tom ideal é preferível combinar um azul reativo com um corante laranja reativo ou um corante vermelho reativo no polímero. Os exemplos destes

corantes são o vermelho reativo 1, vermelho reativo 2, vermelho reativo 9, laranja reativo 13, laranja reativo 16.

[0034] De preferência, a razão molar do azul reativo para o corante vermelho reativo ou laranja reativo é de 2:1 a 10:1. Os corantes reativos, azo de complexado com metal, de preferência, não são utilizados.

[0035] De preferência, os grupos em polímeros pré-formados “reativos” podem ser reagidos com grupos OH, SH ou NH<sub>2</sub> na unidade corante, de preferência, um grupo NH<sub>2</sub>. Os exemplos de grupos reativos de polímeros pré-formados são anidrido, N-hidroxisuccinimida, isocianato, azida, alcino, oxazolona, epóxido, aldeídos, cetonas, acrilato, piridildissulfeto, tiazolidina-2-tiona, pentafluorofenol éster, 2,4,5-triclorofenol éster e endo-N-hidroxi-5-norborneno-2,3-dicarboxiimida.

[0036] Os polímeros pré-formados adequados para a adição de unidades corantes incluem polivinilálcool; copolímeros de anidrido maléico, tais como o copolímero anidrido de metil viniléter/ maléico; copolímeros de anidrido metacrílico; celulose e seus derivados, tais como éter de celulose, etil celulose, metil celulose, carboximetil celulose, hidróxi propil metilcelulose, hidróxi propil celulose, hidróxi etil celulose, dialdeído celulose; quitina; quitosana; amido; dialdeído amido; dextrano, dialdeído dextrano; polilisina; alginato; goma guar; goma de alfarroba; xantana; gelatina; pectina, ácido halurônico; poli(alilamina); poli(vinil amina), poli(etilenimina); poli(ácido acrílico) e copolímeros de ácido acrílico, poli(ácido metacrílico) e copolímeros de ácido metacrílico; poli(N-acriloxisuccinimida) e copolímeros de N-acriloxisuccinimida; poli(N-metacriloxisuccinimida) e copolímeros de N-metacriloxisuccinimida; poli(p-estirenosulfonato de sódio) e copolímeros de p-estirenosulfonato de sódio; poli(ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanossulfônico) e copolímeros de ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanossulfônico; poli(acrilato de 2-hidroxietil) e copolímeros de acrilato de 2-hidroxietila; poli(metacrilato de 2-hidroxietil) e

copolímeros de metacrilato de 2-hidroxietila, poli(acrilato de 2-glicidila) e copolímeros de acrilato de 2-glicidila; poli(metacrilato de 2-glicidila) e copolímeros de metacrilato de 2-glicidila; poli(4-epoxiestireno) e copolímeros de 4-epoxiestireno; poli(isotiocianato de metalila) e copolímeros de isotiocianato de metalila, poli(2-vinil-4,4-dimetil-5-oxazolona) e copolímeros de 2-vinil-4,4-dimetil-5-oxazolona; poli( $\gamma$ -acriloilóxi -  $\epsilon$ -caprolactona) e copolímeros de  $\gamma$ -acriloilóxi -  $\epsilon$ -caprolactona; poli(3-(3-metacrilamidopropanoil)tiiazolidina-2-tiona) e copolímeros de 3-(3-metacrilamidopropanoil)tiiazolidina-2-tiona; poli(isocianato de vinila) e copolímeros de isocianato de vinila; poli(1-metil-vinilisocianato) e copolímeros de 1-metil-vinilisocianato, poli(4vinil-benzaldeído) e copolímeros de 4-vinil benzaldeído.

[0037] Os métodos de modificação de pós-polimerização para polímeros reativos são descritos com detalhes em Gauthier, M.A., Gibson, M.I., e Klok H-A., *Angew. Chem. Int. Ed* 2009 48, 48058. Os grupos funcionais de polímeros reativos incluem anidrido, N-hidroxisuccinimida, isocianato, azida, alcino, oxazolona, epóxido, aldeídos, cetonas, acrilato, piridildissulfeto, éster de 2,4,5-triclorofenol, tiiazolidina-2-tiona, éster de pentafluorofenol e endo-N-hidróxi-5-norborneno-2,3-dicarboxiimida.

[0038] Para corantes poliméricos preparados pela reação com um polímero reativo, a unidade corante provém, de preferência, de corantes orgânicos selecionados a partir das seguintes classes cromóforas: antraquinona, azo, azina, trifenodioxazina, trifenil metano, xanteno e ftalocianina, de maior preferência, as classes cromóforas azo, antraquinona e azina. O corante deve conter um grupo OH, SH ou NH<sub>2</sub>, a fim de reagir com o polímero reativo. De preferência, o corante contém um grupo NH<sub>2</sub> e, de maior preferência, o grupo NH<sub>2</sub> está diretamente ligado a um anel aromático.

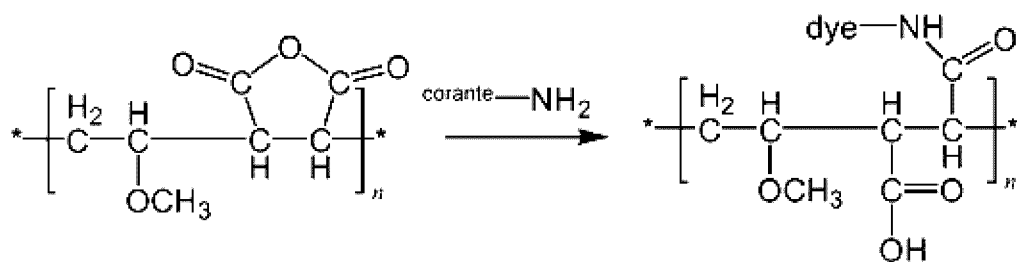
[0039] Os corantes são descritos em *Industrial Dyes* (K. Hunger ed, Wiley VCH 2003, ISBN 3-527-30426-6). Os corantes nomeados são

aqueles encontrados no Color Index; ©2009 Society of Dyers and Colourists and American Association of Textile Chemists.

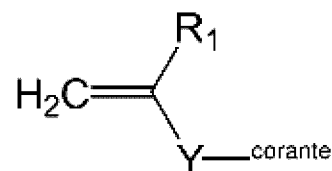
[0040] Os corantes preferidos para tais reações são o violeta ácido 1, violeta ácido 3, violeta ácido 6, violeta ácido 11, violeta ácido 13, violeta ácido 14, violeta ácido 19, violeta ácido 20, violeta ácido 36, violeta ácido 36:1, violeta ácido 41, violeta ácido 42, violeta ácido 43, violeta ácido 50, violeta ácido 51, violeta ácido 63, violeta ácido 48, azul ácido 25, azul ácido 40, azul ácido 40:1, azul ácido 41, azul ácido 45, azul ácido 47, azul ácido 49, azul ácido 51, azul ácido 53, azul ácido 56, azul ácido 61, azul ácido 61:1, azul ácido 62, azul ácido 69, azul ácido 78, azul ácido 81:1, azul ácido 92, azul ácido 96, azul ácido 108, azul ácido 111, azul ácido 215, azul ácido 230, azul ácido 277, azul ácido 344, azul ácido 117, azul ácido 124, azul ácido 129, azul ácido 129:1, azul ácido 138, azul ácido 145, violeta claro 99, violeta claro 5, violeta claro 72, violeta claro 16, violeta claro 78, violeta claro 77, violeta claro 83, food black 2, azul claro 33, azul claro 41, azul claro 22, azul claro 71, azul claro 72, azul claro 74, azul claro 75, azul claro 82, azul claro 96, azul claro 110, azul claro 111, azul claro 120, direta 120:1 azul, azul claro 121, azul claro 122, azul claro 123, azul claro 124, azul claro 126, azul claro 127, azul claro 128, azul claro 129, azul claro 130, azul claro 132, azul claro 133, azul claro 135, azul claro 138, azul claro 140, azul claro 145, azul claro 148, azul claro 149, azul claro 159, azul claro 162, azul claro 163, food black 2, food black 1, em que o grupo amida ácido ( $\text{NHCOCH}_3$ ) é substituído por  $\text{NH}_2$ , azul disperso 5, azul disperso 6, azul disperso 9, azul disperso 19, azul disperso 28, azul disperso 4, azul disperso 56, azul disperso 60, azul disperso 81, violeta disperso 1, violeta disperso 4, dispersar violeta 8, violeta básico 2, violeta básico 5, violeta básico 12, violeta básico 14, violeta básico 8, azul básico 12, azul básico 16, azul básico 17, azul básico 47 e azul básico 99.

[0041] Os corantes poliméricos preparados a partir de polímeros reativos são, de preferência, preparados pela adição de um corante orgânico aos grupos éster ativo no polímero pré-formado ou, de preferência, pela adição de grupos anidrido, isocianato, axazolone ou epóxido no polímero pré-formado.

[0042] Um corante polimérico preferido pode ser preparado pela adição de um corante substituído por amina a um polímero pré-formado que contém anidrido. Um exemplo de tal reação pode ser representado:



[0043] Quando o corante polimérico é preparado por uma reação de polimerização envolvendo um monômero que compreende uma unidade corante (isto é, um "monômero corante"), o monômero corante pode ser da forma:



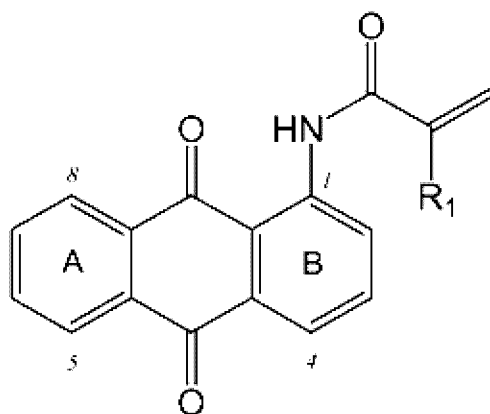
em que Y é um grupo orgânico de ligação ligando covalentemente um corante à unidade de alceno do monômero corante e R<sub>1</sub> é selecionado a partir de: alquila; arila; halogênio; éster; amida ácida; e CN, e é de maior preferência H ou CH<sub>3</sub>.

[0044] Os monômeros corantes adequados podem ser preparados pela acilação de um grupo NH<sub>2</sub>, de preferência, um grupo NH<sub>2</sub> diretamente ligado a um anel aromático do monômero corante.

[0045] Os compostos corantes -NH<sub>2</sub> adequados são os mesmos listados acima como adequados para modificação pós-polimerização dos polímeros reativos.

[0046] Os monômeros corantes particularmente preferidos são o food black 2, food black 1, em que o grupo amida ácido (NHCOCH<sub>3</sub>) é substituído por corantes dispersos de antraquinona NH<sub>2</sub> e corantes ácidos de antraquinona.

[0047] De preferência, o monômero corante é da forma:



em que R<sub>1</sub> é conforme previamente definido e o anel A e B são mais substituídos. Os grupos substituintes preferidos incluem NH<sub>2</sub>, NHAr, NHR<sub>5</sub>, NR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>, OH, Cl, Br, CN, OAr, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>OAr, SO<sub>3</sub>Na, CH<sub>3</sub> e NHCOC(R<sub>1</sub>)=CH<sub>2</sub>, em que R<sub>5</sub> e R<sub>6</sub> são independentemente selecionados a partir da alquila C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> ramificado, cíclico ou linear, que pode ser substituído por OH, OMe, Cl ou CN.

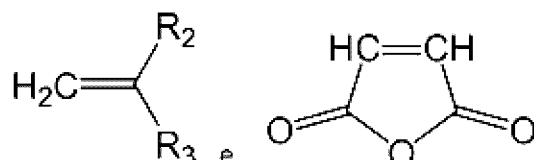
[0048] De maior preferência, o monômero corante é substituído na posição 4, 5 ou 8 por pelo menos um grupo selecionado a partir de NH<sub>2</sub>, NHAr e NHR<sub>5</sub>, NR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>. De maior preferência, quando presente, os grupos OH e NO<sub>2</sub> estão na posição 4, 5 ou 8 e não mais do que dois grupos NO<sub>2</sub> estão presentes.

[0049] De preferência, o monômero corante é preparado pela adição de uma funcionalidade acrilato ou metacrilato a um corante selecionado

a partir de: azul disperso 1; azul disperso 5; azul disperso 6; azul disperso 9; azul disperso 19; azul disperso 28; azul disperso 40; azul disperso 56; azul disperso 60; azul disperso 81; violeta disperso 1, violeta disperso 4, violeta disperso 8, azul ácido 25, azul ácido 62, azul ácido 25, azul ácido 23, azul ácido 40, azul ácido 41, azul ácido 43, azul ácido 53, azul ácido 56, azul ácido 62, azul ácido 69, azul ácido 78, azul ácido 45, azul ácido 47, azul ácido 49, azul ácido 51, azul ácido 81:1, violeta ácido 51, violeta ácido 63, violeta ácido 36, violeta ácido 36:1, food black 2 e food black 1, em que o grupo amida ácido (NHCOCH<sub>3</sub>) é substituído por NH<sub>2</sub>.

[0050] A síntese de uma variedade de monômeros corante é discutida nos documentos US 4.943.617 (BASF), US 5.055.602 (Bausch and Lomb), WO 2005/021663 (Eastman), e US 5.362.812 (3M).

[0051] O monômero corante é tipicamente copolimerizado com monômeros não compreendendo uma unidade corante (vide acima). Os comonômeros preferidos deste tipo são:



em que R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub> são independentemente selecionados a partir de: H; cadeias alquila ou alquilóxi C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> ramificadas, cíclicas ou lineares; C(O)OR<sub>4</sub> ou C(O)N(R<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, em que R<sub>4</sub> é independentemente H ou cadeia alquila C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> ramificada ou linear, de preferência, H ou cadeia alquila C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> linear; heteroaromático; fenila; benzilica; poliéter; ciano; Cl, ou F. De preferência, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub> são independentemente selecionados a partir de NHCOCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, OH, CH<sub>3</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O, amina, Cl, F, Br, I, NO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub> e CN.

[0052] Os monômeros que não compreendem uma unidade corante que são adequados para a copolimerização com monômeros corantes para fornecer um polímero corante são metacrilato de dimetilaminoetila

(DMAEMA) (preferido), metacrilato de metila, acrilato de metila, metacrilato de hidroxietila (preferido), metacrilato de etila, acrilato de etila, acrilato de hidroxietila (preferido), metacrilato de butila, acrilato de butila, acrilamida (de preferência), metacrilato de t-butila, acrilato de t-butila, 4-vinilbenzenossulfonato de sódio (preferido), estireno, metacrilato de benzila, ácido acrílico (preferido), acetato de vinila, vinil piridina, acrilato de sódio (preferido), metacrilato de dietilaminoetila (preferido), 4-vinilfenol, ácido metacrílico (preferido), acrilonitrila, 4-vinil-9H-carbazol, metacrilato de sódio (preferido), 4,4-dimetil-2-viniloxazol-5(4H)-ona, 4,4-dimetil-2-(prop-1-en-2-il)oxazol-5(4H)-ona anidrido, vinilpirrolidona (preferido), ácido 4-pentenóico, metacrilato de glicidila, anidrido maléico (preferido), cianoacrilato de 2-etila, acrilato de estearila, metacrilato de glicosiloxietila, metil éter metacrilato de di(etileno glicol), etil éter metacrilato de poli(etileno glicol), metil éter metacrilato de poli(etileno glicol), metacrilato isopropílico, metacrilato de 2-hidroxipropila, metacrilato de 2-isocianatoetila, etil metacrilato de 2-(metiltio), cloridrato de metacrilato de 2-aminoetila (preferido), metacrilato de furfurila, metacrilato de cicloexila, metacrilato de 2,2,2-trifluoroetila, metacrilato de tetraidrofurfurila, metacrilato de hexila, metacrilato de 3-cloro-2-hidroxipropil, N-isopropilacrilamida (preferido), N,N-dimetilacrilamida (preferido), metacrilato de 2-etilexila, etil metacrilamida de 2-(dimetilamino) (preferido), metacrilato de 3-sulfopropila de potássio (preferido), 5-metil-4-oxex-5-eno-1-sulfonato de potássio, metacrilato de 2-butoxietila, etil metacrilato de 2-(t-butilamino), ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanossulfônico, ácido 4-vinilbenzóico (preferido), acrilamida de N-(6-aminopiridin-2-il), acrilamida de N-(3-aminofenil), 2-acrilamido piridina, ácido 4-vinilfenilborônico, ácido itacônico (preferido), metacrilato de 2-aminoetila e éter metilvinílico.

[0053] As misturas de monômeros que não incluem uma unidade corante podem ser utilizadas na reação de copolimerização. De tais

monômeros, é preferível que pelo menos 50% e, de maior preferência, pelo menos 80% em peso seja selecionado a partir de monômeros, que possuem um peso molecular inferior a 300 e contém um grupo amina, amida, OH, OCH<sub>3</sub> SO<sub>3</sub><sup>-</sup> ou COO. Os corantes poliméricos produzidos de tais misturas de monômeros tendem a apresentar uma melhor solubilidade em água.

[0054] No presente relatório descritivo, DAQ é 1,4-diaminoantraquinona; AB25 é azul ácido 25; MV3RAX é violeta metileno 3RAX; e MVE/MA é o copolímero metilviniléter/ anidrido maléico.

[0055] Os exemplos particulares dos polímeros da presente invenção são os copolímeros de adição de DMAEMA e acrilato de DAQ, DMAEMA e acrilato de AB25, DMAEMA e acrilato MV3RAX e adutos de polímero reativo de MVE/MA e DAQ, MVE/MA e AB25, MVE/MA e MV3RX e MVE/MA e Food Black 2. Os adutos de polímero reativo especificados podem ser considerados como compreendendo unidades de monômero corante maleato.

[0056] O corante polimérico é, de preferência, hidrossolúvel, esta propriedade reforça a sua formulação e a entrega para a superfície do dente. A hidrossolubilidade deve ser entendida como sendo a 25°C e a hidrossolubilidade do corante polimérico é, de preferência, pelo menos, de 0,01 g/L, de maior preferência, de pelo menos 0,1 g/L e, de maior preferência, ainda, de pelo menos 1 g/L. Ser hidrossolúvel a 25°C normalmente significa que o corante polimérico tende a permanecer em solução na boca, onde a temperatura pode ser um pouco mais quente, chegando a até 37°C. Deve ser entendido que a hidrossolubilidade do corante polimérico está em seu pH natural, embora também seja benéfico que o corante polimérico seja hidrossolúvel em pH 8 e/ou pH 9, por causa do ambiente alcalino tipicamente encontrado na boca.

[0057] O corante polimérico pode ser substituído por grupos carregados negativa ou positivamente, tal como o SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>2</sub><sup>-</sup> ou nitrogênio quaternário. Tais grupos carregados podem aumentar a hidrossolubilidade do corante polimérico. De preferência, o corante polimérico não contém grupos de nitrogênio quaternário.

[0058] A quantidade de corante polimérico na composição é, de preferência, de 0,001 a 2%, de maior preferência, de 0,02 a 1% e, de maior preferência, de 0,05 a 0,5% em peso.

[0059] O corante polimérico pode ser uniformemente espalhado por toda a composição ou, em certas realizações preferidas, pode ser disperso em uma segunda fase, tal como uma tira ou outra fase de coextrusão. Tais composições de “duas fases” preferidas têm a vantagem de que as fases podem ser de cores diferentes, apresentando um produto visualmente mais atraente para o consumidor.

[0060] As composições de cuidado oral da presente invenção podem incluir outros componentes, de acordo com sua natureza.

[0061] De preferência, a composição de cuidado oral compreende espessante, água, tensoativo e abrasivos. Os espessantes adequados incluem sílicas e carbonato de cálcio. O espessante preferido é a sílica. Os tensoativos adequados incluem os tensoativos de sulfato de alquila de metal alcalino, tais como os sulfatos de alquil sódio, o laurilsulfato de sódio sendo o de maior preferência.

[0062] Os materiais abrasivos preferidos incluem as sílicas, aluminas, carbonatos de cálcio, fosfatos de dicálcico, pirofosfatos cálcio, hidroxiapatitas, trimetafosfatos, hexametafosfatos insolúveis e assim por diante, incluindo materiais particulados abrasivos aglomerados, geralmente em quantidades entre 3 e 60% em peso da composição de cuidado oral. Os

abrasivos de maior preferência são o carbonato de cálcio e sílica, especialmente sílica.

[0063] A composição de cuidado oral, de acordo com a presente invenção pode compreender uma pluralidade de formulações visualmente distintas. Por isso se entende que a composição compreende formulações distintas e diferentes, que são adjacentes umas às outras, quando extrudadas de um tubo ou similar. Os exemplos típicos incluem uma composição que compreende uma formulação em tira e uma formulação base. Outro exemplo inclui uma composição que compreende uma formulação de núcleo e uma formulação de revestimento. A formulação do núcleo está, de preferência, localizada coaxialmente dentro da formulação de revestimento. O termo “coaxialmente” significa substancialmente central na seção transversal e não pretende representar qualquer precisão matemática.

[0064] De preferência, a composição de cuidado oral que compreende mais de uma formulação, conforme descrita no parágrafo anterior, compreende pelo menos 90%, de preferência, pelo menos 95% e, de maior preferência, pelo menos 99% em peso do total do corante polimérico em uma das formulações.

[0065] Quando a composição compreende mais de uma formulação e quando uma das formulações compreende a maior parte do corante polimérico, conforme descrito, a(s) formulação(ões) restante(s) é/são, de preferência, translúcidas ou visualmente claras.

[0066] De preferência, a composição de cuidado oral compreende uma primeira formulação localizada coaxialmente dentro de uma segunda formulação, a primeira formulação compreendendo o corante polimérico. Em tal composição de cuidado oral, a segunda formulação compreende, de preferência, um perolizante, tal como a mica.

[0067] As composições de cuidado oral, de acordo com a presente invenção, podem incluir outros ingredientes que são comuns no estado da técnica, tais como:

- agentes antimicrobianos, por exemplo, triclosan, clorexidina, cobre, zinco, e sais de estanho, tal como o citrato de zinco, sulfato de zinco, glicinato zinco, citrato de sódio e zinco e pirofosfato estanoso, extrato sanguinarina, metronidazol, compostos de amônio quaternário, tal como o cloreto de cetilpiridínio; bis-guanidas, tal como o digluconato de clorexidina, hexetidina, octenidina, alexidina; e compostos halogenados bisfenólico, tal como o 2,2'-metilenobis-(4-cloro-6-bromofenol);

- agentes anti-inflamatórios, tal como ibuprofeno, flurbiprofeno, aspirina, indometacina, etc;

- agentes anti-cáries, tal como o fluoreto de sódio e estanho, aminafluoretos, monofluorofosfato de sódio, trimeta fosfato de caseína;

- tampões de placa, tais como uréia, lactato de cálcio, glicerofosfato de cálcio e poliacrilatos de estrôncio;

- vitaminas, tais como as vitaminas A, C e E;

- extratos de plantas;

- agentes dessensibilizantes, por exemplo, citrato de potássio, cloreto de potássio, tartarato de potássio, bicarbonato de potássio, oxalato de potássio, nitrato de potássio e sais de estrôncio;

- agentes anti-cálculo, por exemplo, pirofosfatos de metal alcalino, hipofosfito contendo polímeros, fosfonatos orgânicos e fosfocitratos etc;

- biomoléculas, por exemplo, bacteriocinas, anticorpos, enzimas, etc.;

- aromas, por exemplo, óleos de menta e hortelã;

- materiais protéicos, tal como o colágeno;

- conservantes;

- agentes opacificantes;

- agentes corantes;
- agentes de ajuste do pH;
- agentes edulcorantes;
- veículos farmacologicamente aceitáveis, por exemplo, amido, sacarose, água ou sistemas água/álcool, etc;
- umectantes, tal como o propilenoglicol, glicerol, sorbitol, xilitol, lactitol, etc;
- aglutinantes e espessantes, tal como o carboximetilcelulose de sódio, goma xantana, goma arábica, etc, bem como polímeros sintéticos, tais como polímeros de poliacrilatos e carboxivinila, tal como o Carbopol®;
- tampões e sais para tamponar o pH e força iônica da composição de cuidado oral; e
- outros ingredientes opcionais que podem ser incluídos são, por exemplo, os agentes clareadores, tal como os compostos peróxi, por exemplo, peroxidifosfato de potássio, sistemas efervescentes, tais como os sistemas de bicarbonato de sódio/ ácido cítrico, sistemas de mudança de cor e assim por diante.

[0068] As composições de cuidado oral podem estar de qualquer forma comuns no estado da técnica, por exemplo, pasta de dentes, gel, mousse, aerossol, goma de mascar, pastilhas, em pó, creme, e também pode ser formulado em sistemas para uso em embalagens do tipo compartimento duplo. As formas preferidas são creme dental e gomas de mascar. As composições de goma de mascar preferidas são sem açúcar.

[0069] Nos seguintes exemplos não limitantes, as quantidades são porcentagens em peso, salvo indicação em contrário.

## EXEMPLOS

### EXEMPLO 1

#### ADIÇÃO DE UNIDADES CORANTES A UM POLÍMERO PRÉ-FORMADO

[0070] 1,4-diaminoantraquinona (DAQ) (90% de grau técnico) e poli(anidrido metil vinil éter-alt-maléico) (PMVEMA, CAS: 9011 -16-9, Mn = 80.000, Mw = 210.000) foram obtidos da Aldrich e utilizados como recebidos. 2.044 g de PMVEMA (0,013 mol de anidrido maléico) e 40 mL de THF seco foram carregados dentro de uma garrafa redonda de três bocas de 100 mL equipada com um condensador e uma barra de agitação magnética.

[0071] A mistura foi purgada com fluxo de N<sub>2</sub> e agitada a 40°C por 15 min. Então 0,284g de DAQ (0,0012 mol) dissolvido em 20 mL de THF foram adicionados lentamente no reator e a reação foi realizada a 40°C por 2,5 horas. A mistura de reação resfriada foi jogada em 500 mL de éter de petróleo para a precipitação.

[0072] O polímero resultante foi novamente lavado por CHCl<sub>3</sub> por três vezes para remover os corantes não reagidos e secos a vácuo à temperatura ambiente durante a próxima noite. Finalmente, as unidades de anidrido maléico não reagidos remanescentes no polímero resultante foram hidrolisadas utilizando métodos conhecidos no estado da técnica para gerar o corante polimérico final: DP1.

[0073] A reação de polimerização acima foi repetida utilizando a proporção de corante para PMVEMA de 0,6:99,4, 2,4:97,6, 4,8:95,2 e 9,6:90,4 em peso, respectivamente, estes polímeros sendo codificados PP1, PP2, PP3 PP4 e respectivamente.

### EXEMPLO 2

#### REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO ENVOLVENDO UM MONÔMERO CORANTE

[0074] Em uma primeira fase, um monômero corante foi preparado pela reação de DAQ (90% de grau técnico, ex Aldrich) e cloreto de acrilófila na

presença de bicarbonato de sódio. (Cloreto de metacrilóil [cloreto de 2-metilprop-2-enoil] também funciona bem para fornecer um monômero corante análogo). Uma mistura de 150 mL de THF anidro, DAQ 1 g e 0,6 g de bicarbonato de sódio foram carregados em um balão de fundo de 250 mL redondo de três bocas equipado com um condensador, um funil com torneira, e uma barra de agitação magnética. O frasco foi então mantido em temperatura ambiente, enquanto 0,38 g de cloreto de acrilóila dissolvido em 5 mL de THF anidro foram adicionados do funil com torneira durante 3 horas. A mistura de reação foi agitada a 25°C por mais 20 horas. A mistura foi então filtrada para remover os sólidos insolúveis e a solução clara foi seca utilizando evaporação rotativa. O pó violeta resultante foi lavado com água três vezes e o pó seco a vácuo a 60°C por 24 horas. A estrutura do DAQ-monômero corante de acrilato foi confirmada por RMN e mostrou que a reação completou mais de 88%. Conseqüentemente, mais que 88% das antraquinonas possuía um grupo  $\text{NHCOCH}=\text{CH}_2$ .

[0075] Em uma segunda fase (polimerização), uma solução de metacrilato de dimetilaminoetila de 3 g (DMAEMA), 0,03 g do DAQ- monômero corante de acrilato, preparada acima e 0,06 g de AIBN em 10 mL de tolueno foi carregado em um tubo de duas bocas purgado com gás  $\text{N}_2$  seco com um condensador e uma barra de agitação magnética. O tubo foi selado e colocado em um banho termostaticado regulado a 65°C por 24 horas. A solução foi precipitada em um excesso de cinco vezes do éter de petróleo por três vezes, após a reação, seguida de secagem a vácuo a 40°C por 24 horas para fornecer o resultado do corante polimérico: DP2.

[0076] A reação de polimerização acima foi repetida utilizando uma proporção de monômero corante para DMAEMA de 5,95 em peso, fornecendo um corante polimérico DP3, e uma proporção de monômero

corante para DMAEMA de 10:90 em peso, fornecendo o corante polimérico DP4.

### **EXEMPLO 3**

#### **REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO ENVOLVENDO UM MONÔMERO CORANTE ANIÔNICO**

[0077] A utilização de procedimentos análogos aos detalhados no Exemplo 2, copolímeros de DMAEMA e acrilato de azul ácido 25 em 95:5 e 90:10 em peso, foi preparada, estes corantes poliméricos sendo codificados e DP5 e DP6, respectivamente.

### **EXEMPLO 4**

#### **REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO ENVOLVENDO UM MONÔMERO CORANTE CATIÔNICO**

[0078] A utilização de procedimentos análogos aos detalhados no Exemplo 2, copolímeros de DMAEMA e acrilato de violeta metileno 3RAX em 99:1, 98:2, 95:5 e 90:10 em peso, foram preparados, estes corantes poliméricos sendo codificados DP7, DP8, DP9 e DP10, respectivamente.

#### **CORANTES POLIMÉRICOS DE ESPECTRO UV-VIS**

[0079] A Tabela 1 apresenta detalhes dos espectros UV-Vis dos corantes poliméricos indicados.

**TABELA 1**

<b>Corante polimérico</b>	<b>Monômero corante</b>	<b>Teor de corante (% nominal)</b>	<b><math>\lambda_{max}</math> (nm)</b>	<b>Absorbância*</b>
PP1	Maleato de DAQ	0,6	540	0,08
PP2	Maleato de DAQ	2,4	540	0,22
PP3	Maleato de DAQ	4,8	540	0,56
PP4	Maleato de DAQ	9,6	540	0,67
DP2	Acrilato de DAQ	1	541	0,08
DP3	Acrilato de DAQ	5	544	0,72
DP4	Acrilato de DAQ	10	546	1,10
DP5	Acrilato de azul ácido 25	5	551	0,76
DP6	Acrilato de azul ácido 25	10	534	1,37

Corante polimérico	Monômero corante	Teor de corante (% nominal)	$\lambda_{max}$ (nm)	Absorbância*
DP7	Acrilato de violeta metileno 3RAX	1	557	0,45
DP8	Acrilato de violeta metileno 3RAX	2	557	1,29
DP9	Acrilato de violeta metileno 3RAX	5	557	2,31
DP10	Acrilato de violeta metileno 3RAX	10	557	4,47

\* Célula de 1 cm, 1 g/L\*. DP5 e DP6 em solução aquosa de alquilbenzenossulfonato linear a 0,1%, outros em água.

### EXPERIMENTOS DE DEPOSIÇÃO CORANTE POLIMÉRICO

[0080] Incisivos e pré-molares humanos extraídos foram pré-limpes, escovando com uma pasta de sílica branca e colocados em saliva estéril por 2 horas para permitir a formação de uma película. Os dentes foram então colocados em uma solução de teste do corante polimérico (0,1% em peso) por 1 min de impregnação estática. O excesso de solução foi removido por secagem do lado do dente com papel absorvente. A cor dos dentes foi medida antes e após o tratamento utilizando um cromômetro. A Tabela 2 apresenta os resultados em termos de  $\Delta b^*$  CIE, em que  $\Delta b^* = b^*$  (após o tratamento) -  $b^*$  (antes do tratamento). Os valores negativos indicam deposição do corante polimérico e, portanto, maior brancura dos dentes. Os resultados são as médias dos resultados de seis dentes.

**TABELA 2**

Corante polimérico	$\Delta b^*$	Corante polimérico	$\Delta b^*$
Controle (água)	0,02		
PP2	-0,3	DP5	-0,32
PP3	-0,4	DP6	-0,54
PP4	-0,5	DP7	-0,4
DP2	-0,12	DP8	-0,9
DP3	-0,37	DP9	-1,4
DP4	-0,50	DP10	-2,5

[0081] Estes resultados indicam que os corantes poliméricos se depositam efetivamente sobre os dentes e melhorar a sua brancura.

#### **EXEMPLO 4**

##### **COMPOSIÇÕES DE CUIDADO ORAL**

[0082] As composições detalhadas na Tabela 3 podem ser preparadas por métodos conhecidos no estado da técnica.

**TABELA 3**

<b>Ingrediente</b>	<b>%</b>
Giz natural moído fino	40,00
Sorbitol (70% aq)	15,00
Silica espessada	3,00
Carboximetil celulose de sódio	0,90
sabor	1,10
adoçante	0,23
Lauril sulfato de sódio	2,50
Glicina	3,60
NaOH	1,0
Formalina	0,1
Monofluorofosfato de sódio	1,0
Fosfato de trisódio	0,5
Corante polimérico	0,1
Água	até 100

### REIVINDICAÇÕES

1. COMPOSIÇÃO DE CUIDADO ORAL, caracterizada pelo fato de que compreende água, espessante, tensoativo, abrasivo e um corante polimérico hidrossolúvel, para modificar a cor dos dentes, em que o corante polimérico é da forma:

#### **(cadeia polimérica)-(Y-corante)x**

em que Y é uma ligação covalente entre o corante e a cadeia polimérica e compreende um grupo orgânico de ligação que covalentemente liga um anel aromático de uma unidade corante a uma cadeia polimérica e que possui de 1 a 8 átomos, em que os átomos são selecionados a partir de: C, N, O e S e x é o número de unidades corantes associadas a uma dada molécula polimérica e em que o corante polimérico possui um ângulo *hue* de 220 a 320 graus.

2. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que é para branquear os dentes.

3. COMPOSIÇÃO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 2, caracterizada pelo fato de que o corante polimérico compreende unidades de antraquinona.

4. COMPOSIÇÃO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo fato de que o corante polimérico possui um peso molecular médio numérico no intervalo de 2500 a 250000.

5. COMPOSIÇÃO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo fato de que o corante polimérico possui uma razão molar de unidades corantes para unidades de monômero polimerizadas na cadeia polimérica de 1:100 a 1:5.

6. COMPOSIÇÃO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizada pelo fato de que compreende uma pluralidade de formulações visualmente distintas.

7. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 6, caracterizada pelo fato de que compreende uma formulação núcleo localizada coaxialmente dentro de uma formulação de revestimento.

8. USO DE UM CORANTE POLIMÉRICO, caracterizado pelo fato de que é para a fabricação de uma composição de cuidado oral para modificar a cor dos dentes, conforme definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 7.

9. MÉTODO PARA MODIFICAR A COR DOS DENTES, caracterizado pelo fato de que dito método compreende a aplicação de uma composição de cuidado oral compreendendo um corante polimérico, conforme definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 7.