



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) BR 112017012615-0 B1**



**(22) Data do Depósito: 17/12/2015**

**(45) Data de Concessão: 06/04/2021**

**(54) Título:** COMPOSIÇÃO E PELÍCULA DE ENRIJECIMENTO DA PELE, E, MÉTODO PARA MELHORAR A APARÊNCIA DA PELE

**(51) Int.Cl.:** A61K 8/89; A61K 8/90.

**(30) Prioridade Unionista:** 18/12/2014 FR 1462731; 18/12/2014 FR 1462725; 18/12/2014 FR 1462829; 18/12/2014 FR 1462721; 18/12/2014 US 62/093946.

**(73) Titular(es):** L'OREAL.

**(72) Inventor(es):** ANNE-LAURE SUZANNE BERNARD; YANG DENG; HY SI BUI; LAURE DAUBERSIES; ROSHANAK DEBEAUD.

**(86) Pedido PCT:** PCT US2015066420 de 17/12/2015

**(87) Publicação PCT:** WO 2016/100690 de 23/06/2016

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 13/06/2017

**(57) Resumo:** A descrição refere-se às composições e métodos para melhorar a aparência da pele. As composições compreendem pelo menos um elastômero termoplástico, pelo menos um polímero adesivo e pelo menos um enchedor. Os métodos compreendem aplicar as composições à pele para enrijecer a pele ou ocultar imperfeições da pele formando uma película na pele.

# COMPOSIÇÃO E PELÍCULA DE ENRIJECIMENTO DA PELE, E, MÉTODO PARA MELHORAR A APARÊNCIA DA PELE **CAMPO TÉCNICO**

[01] A descrição refere-se às composições e métodos para melhorar a aparência da pele.

## FUNDAMENTOS

[02] A pele é primariamente compreendida de duas camadas. A camada externa ou epiderme tem uma profundidade de aproximadamente 100 µm. A camada interna ou a derme tem uma profundidade de aproximadamente 3000 µm da superfície externa da pele e é compreendida de uma rede de proteína fibrosa conhecida como colágeno, que fornece firmeza à pele e elastina, que fornece elasticidade e recuperação à pele. Quando uma pessoa envelhece, sua pele produz menos colágeno e elastina a cada ano. Como um resultado, a pele torna-se mais fina e mais frágil com a idade e a formação de rugas como um resultado do envelhecimento é inevitável.

[03] Além disso, quando uma pessoa envelhece, outras imperfeições na pele podem aparecer ou tornarem-se mais visíveis. Por exemplo, manchas de idade, que são lesões na pele induzida pelo sol marrons ou cinzas, podem aparecer na pele exposta ao sol à medida que uma pessoa envelhece. É comum para o consumidor desejar melhorar a aparência de tais imperfeições na pele relacionadas com a idade tais como rugas, pés de galinha, manchas de idade, olheiras e semelhantes. Adicionalmente, muitos consumidores desejam melhorar a aparência de ou ocultar, outras imperfeições da pele, tais como acne, cicatrizes, poros aumentados e assim por diante, que podem estar relacionados com o envelhecimento.

[04] Enquanto formulações cosméticas tópicas, tais como tipos base ou ocultador de maquiagem podem melhorar a aparência de algumas imperfeições da pele, tais como formulação não são duradouras e não podem reduzir o aparecimento de imperfeições na pele mais pronunciadas, tais como

rugas ou cicatrizes profundas. Além disso, enquanto algumas formulações cosméticas podem incluir um ingrediente para reduzir o aparecimento de imperfeições durante o tempo, tais como um creme anti-ruga, tais formulações podem levar um período longo para os resultados serem visíveis e também podem ser ineficazes para reduzir o aparecimento de imperfeições na pele mais pronunciadas.

[05] Como uma alternativa para formulações cosméticas tópicas, técnicas mais invasivas, tais como cirurgia, cargas ou renovação a laser da pele pode fornecer efeitos de longa duração e pode tratar imperfeições proeminentes. Entretanto, muitos consumidores não podem pagar, ou não desejam, submeter-se a tratamentos cosméticos tão drásticos.

[06] Como tais, existe um desejo do consumidor quanto a formulações cosméticas tópicas que são eficazes na redução do aparecimento de imperfeições na pele.

## SUMÁRIO

[07] A descrição refere-se às composições e métodos para melhorar a aparência da pele.

[08] Em uma modalidade, a descrição refere-se às composições para enrijecer a pele, as ditas composições compreendendo pelo menos um elastômero termoplástico, pelo menos um polímero adesivo e pelo menos uma carga, em que o pelo menos um elastômero termoplástico tem pelo menos duas temperaturas de transição vítreia ( $T_g$ ).

[09] Em outras modalidades, a descrição refere-se à Película de enrijecimento da pele que compreende pelo menos um elastômero termoplástico, pelo menos um polímero adesivo e pelo menos uma carga, em que o pelo menos um elastômero termoplástico tem pelo menos duas temperaturas de transição vítreia ( $T_g$ ), em que a película tem um Módulo de Young maior do que cerca de 500 kPa.

[10] Ainda em outras modalidades, a descrição refere-se às

métodos para melhorar a aparência da pele, os ditos métodos compreendendo formar uma película na pele pela aplicação da composição na pele, a dita composição compreendendo pelo menos um elastômero termoplástico, pelo menos um polímero adesivo e pelo menos uma carga, em que o pelo menos um elastômero termoplástico tem pelo menos duas temperaturas de transição vítreia ( $T_g$ ), em que a película tem um Módulo de Young maior do que cerca de 500 kPa.

## **DESCRÍÇÃO DETALHADA**

[11] Em várias modalidades, a descrição refere-se às composições para melhorar a aparência da pele. De acordo com várias modalidades, a descrição refere-se às composições que compreendem pelo menos um elastômero termoplástico, pelo menos um polímero adesivo e pelo menos uma carga.

[12] As composições podem ser efetivas na redução do aparecimento de imperfeições na pele. Em várias modalidades, as composições podem melhorar a aparência da pele formando uma película na pele tendo um Módulo de Young maior do que aquele da pele e desta maneira tendo a capacidade de enrijecer a pele. Adicionalmente, em algumas modalidades, a película pode obscurecer ou ocultar imperfeições da pele. Consequentemente, a descrição ainda refere-se a métodos de melhorar a aparência da pele formando uma película na pele com as composições descritas neste.

[13] Como usado aqui, o termo “longa duração” significa que a película dura pelo menos cerca de 6 horas, tal como pelo menos cerca de 12 horas, pelo menos cerca de 24 horas, pelo menos cerca de 48 horas ou pelo menos cerca de 72 horas, após a película ser formada na pele.

[14] Como usado aqui, o termo “duração” significa que a película está substancialmente intacta no local na pele.

[15] Como usado aqui, o termo “forma rapidamente” significa que

a película forma-se dentro de menos do que cerca de 20 minutos, tal como menos do que cerca de 15 minutos ou menos do que cerca de 10 minutos, após a composição ser aplicada à pele.

[16] Como usado aqui, o termo “obscurecer” com respeito às imperfeições na pele significa que a aparência visual da imperfeição é menos visível.

[17] Como usado aqui, o termo “enrijecer” significa que a película contrai de uma maneira que a pele tenha uma sensação mais enrijecida ao usuário e que reduz a aparência visual de rugas na pele.

[18] Como usado aqui, o termo “foco macio” significa que a aparência visual da pele é mais homogênea e fosca, levando ao obscurecimento ou ocultamento de imperfeições na pele.

[19] Como usado aqui, “durável” significa que a película não sairá facilmente, ou não será removida por suor, água, maquiagem, loções ou semelhantes, tal que a película permanecerá substancialmente intacta até ser removida pelo usuário.

### **Composições**

[20] De acordo com várias modalidades, as composições compreendem pelo menos um elastômero termoplástico, pelo menos um polímero adesivo e pelo menos uma carga, que juntos formam uma associação. Os componentes opcionais adicionais, tais como solventes, elastômeros de silicone, umectantes, água e pigmentos, também podem estar incluídos nas composições.

### **Elastômero Termoplástico**

[21] De acordo com várias modalidades exemplares e não limitantes, o pelo menos um elastômero termoplástico pode ser escolhido de copolímero de blocos tendo pelo menos duas temperaturas de transição vítreia (“ $T_g$ ”). Os copolímeros de bloco podem ser hidrocarboneto solúvel ou dispersível na fase oleosa. Em várias modalidades, o pelo menos um

elastômero termoplástico pode ser amorfo, cristalino ou semicristalino.

[22] Os copolímeros de bloco compreendem um ou mais segmentos duros ligados a um ou mais segmentos macios. Os segmentos duros do elastômero termoplástico podem compreender monômeros de vinila em quantidades variantes. Os exemplos de monômeros de vinila adequados incluem, mas não limitam-se a, estireno, metacrilato, acrilato, éster vinílico, éter vinílico, acetato de vinila e semelhantes. Os segmentos macios podem compreender polímeros e/ou copolímeros de olefina que podem ser saturados, insaturados ou combinações destes. Os copolímeros de olefina exemplares podem incluir, mas não limitam-se a, copolímeros de etileno/propileno, copolímeros de etileno/butileno, copolímeros de propileno/butileno, polibutileno, poliisopreno, polímeros de butanos e isoprenos hidrogenados e misturas destes.

[23] Por meio de exemplo, o pelo menos um elastômero termoplástico pode ser escolhido de copolímeros dibloco, tribloco, multiblocos, radial e estrela obtidos pela polimerização de pelo menos um monômero de hidrocarboneto insaturado tendo de 2 a 5 átomos de carbono e tendo uma ou duas insaturações etilênicas. Os exemplos não limitantes de monômeros de hidrocarboneto insaturados tendo de 2 a 5 átomos de carbono insaturados incluem etileno, propileno, butadieno, isopreno ou pentadieno. Em várias modalidades exemplares e não limitantes, os copolímeros de bloco podem ser escolhidos daqueles que compreendem pelo menos um bloco de estireno e pelo menos um bloco que compreende unidades selecionadas de butadieno, etileno, propileno, butileno, isopreno ou misturas dos mesmos.

[24] Opcionalmente, o copolímero de bloco pode ser hidrogenado para reduzir a insaturação etilênica residual após a polimerização dos monômeros. Por exemplo, o copolímero de bloco com base em hidrocarboneto pode ser opcionalmente um copolímero hidrogenado que compreende blocos de estireno e blocos de etileno/Blocos de alquíleno C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>

ou isopreno. Em uma modalidade exemplar, o copolímero de bloco é um copolímero de bloco de hidrocarboneto amorfos, por exemplo, um copolímero de bloco de hidrocarboneto amorfos de estireno e de monômeros de hidrocarboneto contendo de 2 a 5 átomos de carbono e que compreende uma ou duas insaturações etilênicas.

[25] Os elastômeros termoplásticos amorfos compreendem pelo menos um primeiro bloco cuja  $T_g$  está abaixo de cerca de 20°C, tal como abaixo de cerca de 0°C, abaixo de cerca de -20°C ou abaixo de cerca de -40°C. A  $T_g$  do primeiro bloco pode, por exemplo, variar de cerca de -150°C a cerca de 20°C, tal como de cerca de -100°C a cerca de 0°C. Os copolímeros de bloco também compreendem pelo menos um segundo bloco cuja  $T_g$  é maior do que cerca de 25°C, tal como maior do que cerca de 50°C, maior do que cerca de 75°C, maior do que cerca de 100°C ou maior do que cerca de 150°C. A  $T_g$  do segundo bloco pode, por exemplo, variar de cerca de 25°C a cerca de 150°C, tal como de cerca de 50°C a cerca de 125°C, de cerca de 60°C a cerca de 120°C ou de cerca de 70°C a cerca de 100°C.

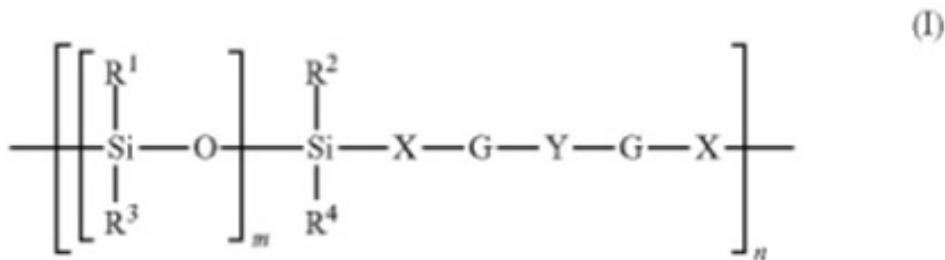
[26] os copolímeros de dibloco amorfos não limitantes exemplares podem ser escolhidos de copolímeros de estireno-etileno/propileno, copolímeros de estireno-etileno/butadieno, copolímeros de estireno-etileno/butileno, estireno-butadieno ou copolímeros de estireno-isopreno. Os copolímeros de dibloco são vendidos, por exemplo, sob o nome Kraton® G1701E da Kraton Polymers.

[27] Os copolímeros amorfos tribloco exemplares podem ser escolhidos de copolímeros de estireno-etileno/propileno-estireno, copolímeros de estireno-etileno/butadieno-estireno, copolímeros de estireno-isopreno-estireno e copolímeros de estireno-butadieno-estireno, tais como aqueles vendidos sob os nomes Kraton® G1650, Kraton® D1101, D1102 Kraton®, Kraton® D1160 da Kraton Polymers. Em uma modalidade exemplar, o elastômero termoplástico pode ser uma mistura de um copolímero de tribloco

estireno-butileno/copolímero de bloco de etileno-estireno e um estireno-etylano/butileno, tais como aqueles vendidos sob o nome Kraton® G1657M da Kraton Polymers. Em um outro exemplo, o elastômero termoplástico pode ser uma mistura de tricopolímero de bloco estireno-butileno/etylano hidrogenado-copolímero estrela hidrogenado de estireno e etileno-propileno-estireno, tal mistura pode estar, em particular, em isodecano em um óleo. Tais misturas são vendidas, por exemplo, pela Penreco sob as marcas VERSAGEL® M5960 e M5670 VERSAGEL®.

[28] Em outras modalidades exemplares, o pelo menos um elastômero termoplástico é escolhido de copolímeros de bloco semicristalinos tendo pelo menos duas temperaturas de transição vítreas. Os copolímeros de bloco semicristalinos podem compreender pelo menos um primeiro bloco cuja  $T_g$  é maior do que cerca de 40°C, tal como maior do que cerca de 75°C ou maior do que 100°C. A  $T_g$  do primeiro bloco pode, por exemplo, variar de cerca de 40°C a cerca de 150°C, tal como de cerca de 50°C a cerca de 100°C. The semicristalino copolímero de blocos também compreendem pelo menos um segundo bloco cuja  $T_g$  é menor do que cerca de -50°C, tal como menos do que cerca de -75°C, menor do que cerca de -100°C ou menos do que cerca de -150°C. A  $T_g$  do segundo bloco pode, por exemplo, variar de cerca de -150°C a cerca de -50°C, tal como de cerca de -100°C a cerca de -50°C.

[29] Por meio de exemplo não limitante, os elastômeros termoplásticos semicristalinos podem ser escolhidos de copolímeros contendo uma poliamida e/ou um polissilicone e/ou um poliuretano, por exemplo, polissilicone-poliamidas ou polissilicone-poliuretanos. Por exemplo, os elastômeros termoplásticos semicristalinos podem ser escolhidos de polímeros contendo poliorganossiloxano que compreendem pelo menos uma porção que corresponde à fórmula I:



em que:

1)  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  e  $\text{R}^4$ , que podem ser idênticos ou diferentes, representam um grupo escolhido de: (a) grupos com base em hidrocarboneto  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{40}$  linear, ramificado ou cíclico, saturado ou insaturado, possivelmente contendo em sua cadeia um ou mais átomos de oxigênio, enxofre e/ou nitrogênio e, possivelmente, sendo parcial ou totalmente substituído com átomos de flúor, (b) grupo arila  $\text{C}_6$  a  $\text{C}_{10}$ , opcionalmente substituído por um ou mais grupos alquila  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_4$ , (c) cadeias de poliorganossiloxano contendo possivelmente um ou mais átomos de oxigênio, enxofre e/ou nitrogênio;

2)  $\text{X}$ , que podem ser idênticos ou diferentes, representa um grupo alquilenodiila  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{30}$  linear ou ramificado, contendo possivelmente em sua cadeia um ou mais átomos de oxigênio e/ou nitrogênio;

3)  $\text{Y}$  é um grupo alquíleno, aríleno, cicloalquíleno, alquilaríleno ou arilalquíleno saturado ou insaturado,  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{50}$  linear ou ramificado bivalente, compreendendo opcionalmente um ou mais átomos de oxigênio, enxofre e/ou nitrogênio e/ou opcionalmente substituído com um dos seguintes átomos ou grupos de átomos: flúor, hidroxila, cicloalquila  $\text{C}_3$  a  $\text{C}_8$ , alquila  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{40}$ , arila  $\text{C}_5$  a  $\text{C}_{10}$ , fenila opcionalmente substituído por um a três alquila  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_3$ , hidroxialquila  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_3$  E grupos aminoalquila  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_6$ ;

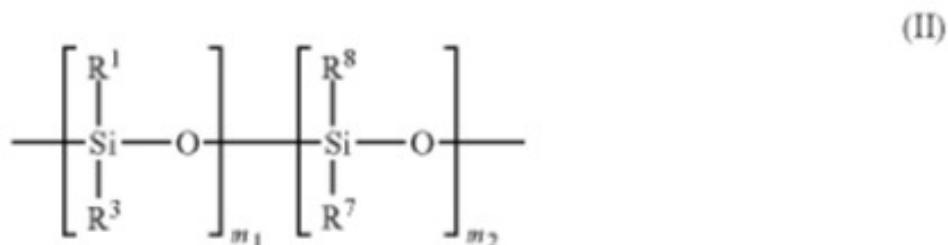
4)  $\text{G}$ , que podem ser idênticos ou diferentes, representa um grupo escolhido de grupos éster, amida, sulfonamida, carbamato, tiocarbamato, ureia, tioureia e combinações destes;

5)  $m$  é um número inteiro que varia de 1 a 1.000, preferivelmente de 1 a 700 e mais preferivelmente de 6 a 200 e

6)  $n$  é um número inteiro que varia de 2 a 500 e

preferivelmente de 2 a 200.

[30] Em outras modalidades, os elastômeros termoplásticos semicristalinos podem ser escolhidos de copolímeros contendo pelo menos uma porção que corresponde à fórmula II:



em que:

$\text{R}^1$  e  $\text{R}$ , que podem ser idênticos ou diferentes, são como definidos acima para a fórmula (I),

$\text{R}^7$  representa um grupo como definido acima para  $\text{R}^1$  e  $\text{R}^3$  ou representa um grupo da fórmula  $-\text{X}-\text{G}-\text{R}^9$  em que  $\text{X}$  e  $\text{G}$  são como definidos acima para a fórmula (I) e  $\text{R}^9$  representa um átomo de hidrogênio ou um grupo com base em hidrocarboneto  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{50}$  linear, ramificado ou cíclico, saturado ou insaturado compreendendo opcionalmente em sua cadeia um ou mais átomos escolhidos de  $\text{O}$ ,  $\text{S}$  e  $\text{N}$ , opcionalmente substituído por um ou mais átomos de flúor e/ou um ou mais grupos hidroxila ou um grupo fenila opcionalmente substituído por um ou mais grupos alquila  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_4$ ,

$\text{R}^8$  representa um grupo da fórmula  $-\text{X}-\text{G}-\text{R}^9$  em que  $\text{X}$ ,  $\text{G}$  e  $\text{R}^9$  são como definidos acima,

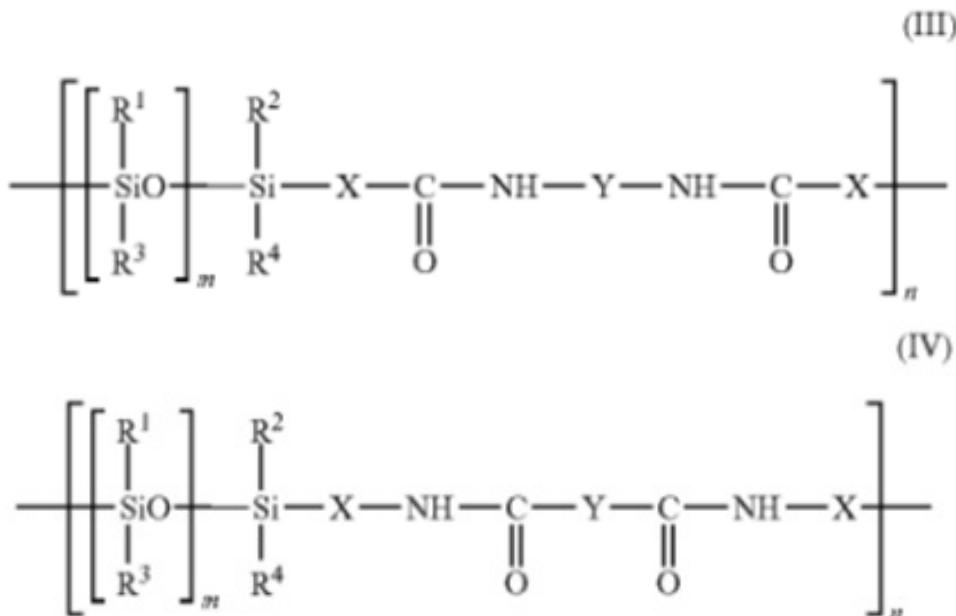
$m_1$  é um número inteiro que varia de 1 a 998 e

$m_2$  é um número inteiro que varia de 2 a 500.

[31] Ainda em outras modalidades, também é possível usar um copolímero de bloco que comprehende diversas porções diferentes da fórmula (I) e/ou diversas porções diferentes da fórmula (II), por exemplo, um polímero em que pelo menos um dos grupos  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{X}$ ,  $\text{G}$ ,  $\text{Y}$ ,  $m$  e  $n$  é diferente em uma das porções. Também é possível usar um copolímero de bloco que comprehende pelo menos uma porção da fórmula (I) e pelo menos

uma porção da fórmula (II), as porções da fórmula (I) e as porções da fórmula (II) sendo possivelmente idênticas a, ou diferentes umas das outras.

[32] Por exemplo, em pelo menos uma modalidade, o elastômero termoplástico semicristalino podem ser escolhidos de copolímeros de poliamida contendo pelo menos uma porção que corresponde à fórmula III e pelo menos uma porção que corresponde à fórmula IV:



em que:

(a)  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ , e  $\text{R}^4$  são os mesmos ou diferentes e podem ser selecionados do grupo que consiste de metila, etila, propila, isopropila, uma cadeia de siloxano e fenila;

(b) X é um alquíleno de cadeia reta ou ramificada tendo de 1 a 30 carbonos;

(c) Y é selecionado do grupo que consiste de alquilenos de cadeia linear ou ramificada tendo de 1 a 40 carbonos;

(d) m é um número entre 1 e 700 e

(e) n é um número entre 1 e 500.

[33] Por meio de exemplo apenas, o elastômero termoplástico semicristalino pode ser escolhido de Náilon 6, Náilon 66 e copolímero de Náilon-611/dimeticona.

[34] O elastômero termoplástico podem estar presentes na composição em uma quantidade até cerca de 25%, tal como uma quantidade que varia de cerca de 5% a cerca de 20%, de cerca de 6% a cerca de 18%, de cerca de 7% a cerca de 16%, de cerca de 8% a cerca de 15%, de cerca de 9% a cerca de 14%, com relação ao peso da composição.

#### Polímero Adesivo

[35] As composições de acordo com a descrição ainda compreendem pelo menos um polímero formador de película adesiva. Em várias modalidades, o pelo menos um polímero adesivo pode ser amorfo, cristalino ou semicristalino.

[36] Em várias modalidades, o polímero adesivo pode ter uma  $T_g$  maior do que cerca de 25°C, tal como maior do que cerca de 50°C, maior do que cerca de 75°C ou maior do que cerca de 100°C, de acordo com várias modalidades. Em outras modalidades, o polímero adesivo pode ter uma  $T_g$  menor do que cerca de 25°C, tal como menos do que cerca de 0°C, menor do que cerca de -25°C ou menos do que cerca de -50°C.

[37] O pelo menos um polímero adesivo podem estar presentes na composição em uma quantidade até cerca de 25%, tal como uma quantidade que varia de cerca de 5% a cerca de 20%, de cerca de 6% a cerca de 18%, de cerca de 7% a cerca de 16%, de cerca de 8% a cerca de 15%, de cerca de 9% a cerca de 14%, ou com relação ao peso da composição.

[38] Como os exemplos não limitantes de polímeros adesivos tendo uma  $T_g$  maior do que cerca de 25°C podem ser mencionadas partículas de polímero alquila C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> (metacrilato)polímero, estabilizadas em uma dispersão não aquosa, referida aqui para facilidade de referência como uma “dispersão oleosa,” tais como aqueles descritos em WO2015/091513 que é incorporado neste por referência.

[39] Por meio de exemplo, os monômeros de (met)acrilato de alquila C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> podem ser escolhidos de (met)acrilato de metila, (met)acrilato

de etila, (met)acrilato de n-propila, (met)acrilato de isopropila, (met)acrilato de n-butila e (met)acrilato de terc-butila. Por exemplo, o polímero pode ser um acrilato de metila e/ou polímero de acrilato de etila.

[40] O polímero também pode compreender um monômero de ácido etilenicamente insaturado ou o anidrido destes, escolhidos especialmente de monômeros ácidos etilenicamente insaturados que compreendem pelo menos uma função de ácido carboxílico, fosfórico ou sulfônico, tal como ácido crotônico, ácido itacônico, ácido fumárico, ácido maleico, anidrido maleico, ácido estirenossulfônico, ácido vinilbenzóico, ácido vinilfosfórico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido acrilamidopropanossulfônico ou ácido acrilamidoglicólico e sais destes. Por exemplo, o monômero de ácido etilenicamente insaturado pode ser escolhido de ácido (met)acrílico, ácido maleico e anidrido maleico.

[41] Os sais podem ser escolhidos de sais de metais alcalinos, por exemplo, sódio ou potássio; sais de metais alcalinoterrosos, por exemplo, cálcio, magnésio ou estrôncio; sais metálicos, por exemplo, zinco, alumínio, manganês ou cobre; sais de amônio da fórmula  $\text{NH}^+$ ; sais de amônio quaternários; sais de aminas orgânicas, por exemplo, sais de metilamina, dimetilamina, trimetilamina, trietilamina, etilamina, 2-hidroxietilamina, bis(2-hidroxietil)amina ou tris(2-hidroxietil)amina; sais de lisina ou arginina.

[42] O polímero das partículas da dispersão oleosa desta maneira, também pode compreender ou consistir essencialmente de cerca de 80% a cerca de 100%, em peso, de (met)acrilato de alquila C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> e de cerca de 0% a cerca de 20%, em peso de monômero ácido etilenicamente insaturado, com relação ao peso total do polímero. De acordo com uma modalidade exemplar, o polímero consiste essencialmente de um polímero de um ou mais monômeros de (met)acrilato de alquila C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. De acordo com uma outra modalidade exemplar, o polímero consiste essencialmente de um copolímero de (met)acrilato C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> e de ácido (met)acrílico ou anidrido maleico.

[43] Por meio de exemplo não limitante apenas, o polímero das partículas na dispersão oleosa, que pode ser opcionalmente reticulado ou, alternativamente, pode ser não reticulado, podem ser escolhidos de homopolímeros de acrilato de metila, homopolímeros de acrilato de etila, copolímeros de acrilato de metila/acrilato de etila, copolímeros de acrilato de metila/acrilato de etila/ácido acrílico, copolímeros de acrilato de metila/acrilato de etila/anidrido maleico, copolímeros de acrilato de metila/ácido acrílico, copolímeros de acrilato de etila/ ácido acrílico, copolímeros de acrilato de metila/anidrido maleico e copolímeros de acrilato de etila/anidrido maleico.

[44] O polímero das partículas na dispersão podem ter um peso molecular médio numérico que varia de cerca de 2000 a cerca de 10.000.000, por exemplo, que varia de cerca de 150.000 a cerca de 500.000. As partículas de polímero podem estar presentes na dispersão oleosa em um teor que varia de cerca de 20% a cerca de 60%, por exemplo, de cerca de 21% a cerca de 58,5%, de cerca de 30% a cerca de 50%, de cerca de 35% a cerca de 45% ou de cerca de 36% a cerca de 42%, em peso, com relação ao peso total da dispersão oleosa.

[45] O estabilizante na dispersão oleosa pode ser um polímero de (met)acrilato de isobornila escolhido de homopolímero de (met)acrilato de isobornila e copolímeros estatísticos de (met)acrilato de isobornila e de (met)acrilato de alquila C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> presentes em uma razão em peso de (met)acrilato de isobornila/(met)acrilato de alquila C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> maior do que cerca de 4, por exemplo, maior do que cerca de 4,5 ou maior do que cerca de 5. Por exemplo, a razão em peso pode variar de cerca de 4,5 a cerca de 19, tal como de cerca de 5 a cerca de 19 ou de cerca de 5 a cerca de 12.

[46] Por meio de exemplo apenas, o estabilizante podem ser escolhidos de homopolímeros de acrilato de isobornila, copolímeros estatísticos de acrilato de isobornila/acrilato de metila, copolímeros

estatísticos de acrilato de isobornila/acrilato de metila/acrilato de etila e copolímeros estatísticos de metacrilato de isobornila/acrilato de metila.

[47] Em várias modalidades, o estabilizante pode ter um peso molecular médio numérico que varia de cerca de 10.000 a cerca de 400.000, tal como de cerca de 20.000 a cerca de 200.000.

[48] Em várias modalidades, a combinação do estabilizante + polímeros das partículas presentes na dispersão oleosa compreendem de cerca de 10% a cerca de 50%, tal como de cerca de 15% a cerca de 30%, em peso de (met)acrilato de isobornila polimerizado e de cerca de 50% a cerca de 90%, tal como de cerca de 70% a cerca de 85%, em peso de (met)acrilato de alquila C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> polimerizado, com relação ao peso total da combinação do estabilizante + polímero das partículas.

[49] O meio oleoso da dispersão oleosa compreende um óleo com base em hidrocarboneto. O óleo com base em hidrocarboneto é um óleo que é líquido em temperatura ambiente (25°C). O termo "óleo com base em hidrocarboneto" significa um óleo formado essencialmente de ou ainda consistindo de, átomos de carbono e hidrogênio e opcionalmente átomos de oxigênio e nitrogênio e não contendo quaisquer átomos de silício ou de flúor. Este pode conter álcool, éster, éter, ácido carboxílico, grupos amina e/ou amida.

[50] As modalidades exemplares e não limitantes do óleo com base em meio de hidrocarboneto da dispersão oleosa incluem óleo com base em hidrocarbonetos contendo até cerca de 40, tal como de 8 a 16 ou de 8 a 14, átomos de carbono. Opcionalmente, o óleo com base em hidrocarboneto é apolar. Por exemplo, o óleo com base em hidrocarboneto podem ser escolhidos de isododecano.

[51] A dispersão oleosa pode ser preparada, por exemplo, como descrito no WO2015/091513.

[52] Alternativamente, o polímero adesivo podem ser escolhido de

polímeros de hidrocarboneto alifáticos ou cicloalifáticos selecionados de resinas de hidrocarboneto alifático ou cicloalifático tendo uma  $T_g$  maior do que cerca de 25°C. Por “resinas de hidrocarboneto alifático ou cicloalifático”, são entendidos polímeros ou copolímeros de olefinas ou polímeros ou copolímeros de monômeros de hidrocarboneto aromáticos parcial ou totalmente hidrogenados. Por exemplo, o polímero adesivo podem ser escolhido de resinas de hidrocarboneto alifático, resinas modificadas aromáticas de hidrocarboneto alifático, resinas de policiclopentadieno hidrogenado, resinas de policiclopentadieno, rosinas de goma, ésteres de rosina de goma, rosinas de madeira, ésteres de rosina de madeira, rosinas de óleo de resina de madeira, ésteres de rosina de óleo de resina de madeira, politerpenos, politerpenos modificados aromáticos, fenólicos de terpeno, resinas modificadas aromáticas de policiclopentadieno hidrogenado, resina alifática hidrogenada, resinas aromáticas alifáticas hidrogenadas, terpenos hidrogenados e terpenos modificados, ácidos de rosina hidrogenados, ésteres de rosina hidrogenados, poliisopreno, poliisopreno parcial ou totalmente hidrogenado, polibutenodieno, polibutenodieno parcial ou totalmente hidrogenado e copolímeros de estireno/metil estireno/indeno hidrogenado. Em várias modalidades, copolímeros de indeno/metilestireno/estireno hidrogenados comercializados sob o nome de REGALITE® da Eastman Chemical, podem ser escolhidos. Por exemplo, REGALITE® R1090, REGALITE® R1100, REGALITE® S1100, REGALITE® R7100, REGALITE® R1010, REGALITE® R112 ou REGALITE® S5100 podem ser escolhidos. Como exemplos adicionais, aqueles vendidos sob o nome de ARKON® P-90, ARKON® P-100 e ARKON® P-115, da Arakawa, podem ser escolhidos.

[53] Em outras modalidades, o polímero adesivo pode ter uma  $T_g$  menor do que cerca de 25°C. Por exemplo, o pelo menos um polímero adesivo pode ser escolhido de poliácidos, tais como poliácidos hiper-

ramificados. Os poliácidos úteis de acordo com várias modalidades da descrição podem ser encontrados na Patente U.S. N° 7,582,719 e US2013/0236409, ambas as quais são incorporadas por referência neste.

[54] O termo “poliácido hiper-ramificado” refere-se ao fato que os grupos funcionais do polímero funcional hiper-ramificado são substituídos com grupos de ácido carboxílico. Os compostos de funcionalização insaturados úteis incluem, mas não limitam-se a, ácido carboxílicos, ésteres de ácido carboxílico, amidas, éteres, aminas, fosfato ésteres, silanos e álcoois. Os exemplos de tais ácidos carboxílicos incluem, mas não limitam-se a, ácido 5-hexenóico, ácido 6-heptenóico, ácido 10-undecilênico, ácido 9-decenóico, ácido oléico e ácido erúcico. Também são úteis os ésteres destes ácidos com álcoois de cadeia reta ou ramificada tendo de cerca de 1 a de cerca de 10 átomos de carbono, bem como triglicerídeos contendo insaturação olefínica na porção de ácido graxo tal como óleo de resina de madeira, óleos de peixe, óleo de soja, óleo de linhaça, óleo de semente de algodão e produtos parcialmente hidrogenados de tais óleos. Outros materiais úteis incluem álcoois olefínicos tais como álcool alílico, 9-decen-1-ol, álcool 10-undecilenílico, álcool olefílico, álcool erucílico, ácido acético ou ésteres de ácido fórmico destes álcoois, derivados de éter alquílico C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> destes álcoois e formamidas ou acetamidas de aminas insaturadas, tais como oleilamina, erucilamina, 10-undecilenilamina e alilamina.

[55] Em várias modalidades, o composto de poliácido hiper-ramificado útil de acordo com a descrição pode ter pelo menos dois grupos carboxila. Em várias modalidades, o poliácido hiper-ramificado tem um número de carboxila de pelo menos 3, tal como pelo menos 10, pelo menos 50, pelo menos 100 ou pelo menos cerca de 150. De acordo com várias modalidades, o poliácido hiper-ramificado tem um número de carboxila que varia de cerca de 50 a cerca de 250, tal como variando de cerca de 75 a cerca de 225, de cerca de 100 a cerca de 200 ou de cerca de 125 a 175. Em uma

modalidade, o poliácido hiper-ramificado tem um número de carboxila que varia de 90 a 150.

[56] Em várias modalidades, o pelo menos um composto de ácido hiper-ramificado tem um peso molecular (Mw) que varia de cerca de 500 a cerca de 25.000, tal como variando de cerca de 800 a cerca de 10.000 ou de cerca de 1000 a cerca de 8000. Em uma modalidade, o poliácido hiper-ramificado tem um Mw que varia de cerca de 1000 a cerca de 6000.

[57] Em várias modalidades, o pelo menos um composto de poliácido hiper-ramificado tem uma viscosidade a 210°F (98,89°C) que varia de 0,01 Pas a 10 Pas, tal como de 0,02 a 7 Pas ou de 0,03 a 6 Pas, incluindo todas as faixas e subfaixas entre estas. A viscosidade é determinada usando-se viscometro de Brookfield a 210°F (98,89°C) pelo método ASTMD-3236MOD. Em várias modalidades, o pelo menos um composto de ácido hiper-ramificado tem um número de ácido que varia de cerca de 20 a cerca de 400 mg/KOH, tal como de cerca de 30 a cerca de 300 mg/KOH ou que varia de cerca de 50 a cerca de 100 mg/KOH.

[58] Em uma modalidade exemplar, o pelo menos um polímero adesivo é um poliácido escolhido de copolímeros de olefina C<sub>30+</sub>/ácido undecilênico, tais como copolímeros de olefina C<sub>28</sub>-C<sub>52</sub>/ácido undecilênico, por exemplo, aqueles disponíveis da New Phase Technologies sob a marca Performa V6112<sup>TM</sup>.

[59] Ainda como outros exemplos de polímeros adesivos que podem ser escolhidos são formadores de película tipo acrílico. Como usado aqui, "formadores de película tipo acrílico" incluem polímeros que são agentes formadores de película e que são fundamentados em um ou mais ácido monômeros (met)acrílicos (e (met)acrilato correspondentes) ou monômeros similares.

[60] Os exemplos não limitantes de tais agentes formadores de película incluem copolímeros contendo pelo menos um monômero apolar,

pelo menos um monômero olefinicamente insaturado e pelo menos um monômero vinilicamente funcionalizado.

[61] Para os monômeros apolares, monômeros acrílicos que compreendem ésteres acrílicos e metacrílicos com grupos alquila compostos de 4 a 14 átomos de C, preferivelmente de 4 a 9 átomos de C podem ser escolhidos. Os exemplos de monômeros deste tipo incluem acrilato de n-butila, metacrilato de n-butila, acrilato de n-pentila, metacrilato de n-pentila, acrilato de n-amila, acrilato de n-hexila, metacrilato de hexila, acrilato de n-heptila, acrilato de n-octila, metacrilato de n-octila, acrilato de n-nonila, acrilato de isobutila, acrilato de isooctila, metacrilato de isooctila e seus isômeros ramificados, tais como, por exemplo, acrilato de 2-etil-hexila, metacrilato de 2-etil-hexila.

[62] Para monômeros olefinicamente insaturados, é possível usar monômeros tendo grupos funcionais selecionados de hidroxila, carboxila, grupos de ácido sulfônico, grupos de ácido fosfônico, anidridos ácidos, epóxidos e aminas. Os exemplos de monômeros olefinicamente insaturados incluem ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacônico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotônico, ácido aconítico, ácido dimetilacrílico, ácido beta-acriloiloxipropiônico, ácido tricloroacrílico, ácido vinilacético, ácido vinilfosfônico, ácido itacônico, anidrido maleico, acrilato de hidroxietila, acrilato de hidroxipropila, metacrilato de hidroxietila, metacrilato de hidroxipropila, metacrilato de 6-hidróxi-hexila, álcool alílico, acrilato de glicidila, metacrilato de glicidila.

[63] Para compostos vinilicamente funcionalizados, os monômeros exemplares incluem monômeros que são copolimerizáveis com um ou ambos dos monômeros previamente debatidos e incluem, por exemplo, acrilato de metila, acrilato de etila, acrilato de propila, metacrilato de metila, metacrilato de etila, acrilato de benzila, metacrilato de benzila, acrilato de sec-butila, acrilato de terc-butila, acrilato de fenila, metacrilato de fenila, acrilato de

isobornila, metacrilato de isobornila, acrilato de terc-butilfenila, metacrilato de terc-butilfenila, metacrilato de dodecila, acrilato de isodecila, acrilato de laurila, acrilato de n-undecila, acrilato de estearila, acrilato de tridecila, acrilato de beenila, metacrilato de ciclo-hexila, metacrilato de ciclopentila, acrilato de fenoxietila, metacrilato de fenoxietila, metacrilato de 2-butoxietila, acrilato de 2-butoxietila, acrilato de 3,3,5-trimetilciclo-hexila, acrilato de 3,5-dimetiladamantila, metacrilato de 4-cumilfenila, acrilato de cianoetila, metacrilato de cianoetila, acrilato de 4-bifenila, metacrilato de 4-bifenila, acrilato de 2-naftila, metacrilato de 2-naftila, acrilato de tetra-hidrofurfurila, acrilato de dimetilaminoetila, metacrilato de dimetilaminoetila, acrilato de dimetilaminoetila, metacrilato de dimetilaminoetila, acrilato de 2-butoxietila, metacrilato de 2-butoxietila, 3-metoxiacrilato de metila, acrilato de 3-metoxibutila, acrilato de fenoxietila, metacrilato de fenoxietila, metacrilato de 2-fenoxietila, metacrilato de butildiglicol, acrilato de etileno glicol, monometilacrilato de etileno glicol, metacrilato de metóxi-polietileno glicol 350, metacrilato de metóxi-polietileno glicol 500, monometacrilato de propileno glicol, metacrilato de butoxidietileno glicol, metacrilato de etoxitrietenileno glicol, acrilato de octafluoropentila, metacrilato de octafluoropentila, metacrilato de 2,2,2-trifluoroetila, acrilato de 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropila, metacrilato de 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropila, metacrilato de 2,2,3,3,3-pentafluoropropila, metacrilato de 2,2,3,4,4,4-hexafluorobutila, acrilato de 2,2,3,4,4,4-hexafluorobutila, metacrilato de 2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutila, metacrilato de 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-pentadecafluoroctila, dimetilaminopropilacrilamida, dimetilaminopropilmetacrilamida, N-(1-metilundecil)acrilamida, N-(n-butoximetil)acrilamida, N-(butoximetil)metacrilamida, N-(etoximetil)acrilamida, N-(n-octadecil)acrilamida e também amidas substituídas por N,N-dialquila, tais como, por exemplo, N,N-dimetilacrilamida, N,N-dimetilmelacrilamida, N-benzilacrilamidas, N-

isopropilacrilamida, N-terc-butilacrilamida, N-terc-octilacrilamida, N-metilolacrilamida, N-metilolmetacrilamida, acrilonitrila, metacrilonitrila, éteres vinílicos, tais como éter vinil metílico, éter etil vinílico, éter vinil isobutílico, éster vinílicos, tais como acetato de vinila, cloreto de vinila, haletos de vinila, cloreto de vinilideno, haleto de vinilideno, vinilpiridina, 4-vinilpiridina, N-vinilftalimida, N-vinilactam, N-vinilpirrolidona, estireno, a- e p-metilestireno, a-butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno, 3,4-dimetoxiestireno, macromonômeros, tais como metacrilato de 2-poliestireno-etila (peso molecular, Mw, de 4000 a 13000 g/mol), poli(metacrilato de metila)metacrilato de etila (Mw de 2000 a 8000 g/mol).

[64] Como formadores de película tipo acrílico exemplares, menção pode ser feita de copolímeros de ácido acrílico, acrilato de isobutila e acetato de isobornila, tais como aqueles vendidos sob os nomes Pseudoblock (Chimex) e Synamer-3. Em ambos os produtos comerciais, o copolímero está presente com um solvente em uma razão 1:1 (sólido a 50%). Um outro formador de película exemplar é Poli(metacrilato de isobornila-8 co-acrilato de isobornila-co-acrilato de isobutila-co-ácido acrílico) em 50% de material ativo em 50% de neopentanoato de octildodecila (Mexomere PAZ da Chimex).

### Cargas

[65] As composições compreendem pelo menos uma carga. As cargas podem ser minerais ou orgânicos por natureza e de qualquer forma. Em várias modalidades, as cargas podem ter um tamanho de partícula maior do que cerca de 100nm e/ou uma área de superfície específica maior do que cerca de 200 m<sup>2</sup>/g.

[66] Por meio de exemplo não limitante, as cargas podem ser escolhidas de talco, mica, sílica, superfície de sílica tratada com um agente hidrofóbico, sílica fumigada, caulim, pós de poliamida (Náilon®) (por exemplo, Orgasol® da Atochem), pós de poliuretano, pó de poli-β-alanina e

pó de polietileno, pós de polímeros de tetrafluoroetileno (Teflon®), lauroillisina, amido, nitreto de boro, microesferas poliméricas ocas, tais como aquelas de cloreto de polivinilideno/acrilonitrila, por exemplo, Expancel® (Nobel Industrie) ou de copolímeros de ácido acrílico (Polytrap® da companhia Dow Corning) e micropérolas de resina de silicone (Tospearls® da Toshiba, por exemplo), partículas de poliorganossiloxano elastoméricas, carbonato de cálcio precipitado, carbonato de magnésio, carbonato de magnésio hidrogênio, hidroxiapatita, microesferas de sílica ocas (Silica Beads® da Maprecos), microcápsulas de vidro ou cerâmica e sabões metálicos derivados de ácidos carboxílicos orgânicos contendo de 8 a 22 átomos de carbono e preferivelmente de 12 a 18 átomos de carbono, por exemplo, estearato de zinco, estearato de magnésio ou estearato de lítio, laurato de zinco ou miristato de magnésio.

[67] Pelo menos em certas modalidades, a pelo menos uma carga pode ser escolhida de partículas de aerogel de sílica hidrofóbica. Os aerogéis de sílica são materiais porosos obtidos pela substituição (por secagem) do componente líquido de um gel de sílica com ar. As partículas de sílica hidrofóbicas de aerogel úteis de acordo com as modalidades da descrição incluem partículas de aerogel de sílica sililada (nome INCI: sililato de sílica). A preparação das partículas de aerogel de sílica hidrofóbica que foram modificadas na superfície por sililação é descrita mais totalmente na Patente U.S. Nº 7,470,725, incorporada por referência neste.

[68] Em várias modalidades, as partículas de aerogel de superfície de sílica hidrofóbica modificada com grupos trimetilsilila podem ser escolhidos. Por exemplo, o aerogel vendido sob o nome VM-2260® pela companhia Dow Corning, cujas partículas têm um tamanho médio de cerca de 1000 mícrons e a área de superfície específica por unidade de massa que varia de 600 a 800 m<sup>2</sup>/g, ou o aerogel vendido sob o nome VM-2270®, também pela companhia Dow Corning, cujas partículas têm um tamanho médio que

varia de 5 a 15 mícrons e a área de superfície específica por unidade de massa que varia de 600 a 800 m<sup>2</sup>/g, podem ser escolhidos. Em outras modalidades, os aerogéis vendidos pela companhia Cabot sob os nomes Aerogel TLD 201®, Aerogel OGD 201® e Aerogel TLD 203®, CAB-O-SIL TS-530, CAB-O-SIL TS-610, CAB-O-SIL TS-720, Enova Aerogel MT 1100® e Enova Aerogel MT 1200®, podem ser escolhidos.

[69] Opcionalmente, as misturas de cargas podem estar presentes nas composições de acordo com a descrição. Por exemplo, uma mistura de partículas de hidrogel diferentes ou de um aerogel e um tipo diferente de carga, podem ser usados.

[70] A pelo menos uma carga pode estar presente em uma quantidade total que varia de cerca de 0,1% a cerca de 20% em peso, por exemplo, de cerca de 0,2% a cerca de 15%, de cerca de 0,5% a cerca de 10% ou de cerca de 1% a cerca de 6%, em peso, com relação ao peso total da composição. Pelo menos em certas modalidades exemplares, a carga está presente em uma quantidade menor do que cerca de 5%, tal como menos do que cerca de 4%, em peso, com relação ao peso total da composição. Em uma modalidade, a carga está presente em uma quantidade até cerca de 3% em peso, com relação ao peso total da composição.

#### Componentes Adicionais

[71] As composições de acordo com a descrição ainda podem compreender opcionalmente componentes adicionais, tais como solventes, elastômeros de silicone, umectantes, água e pigmentos.

#### Solventes

[72] As composições podem compreender pelo menos um solvente. Opcionalmente, as composições podem compreender pelo menos um solvente escolhido de solventes tendo uma pressão de vapor em temperatura ambiente (25°C) maior do que cerca de 100 Pa, tal como maior do que cerca de 500 Pa ou maior do que cerca de 1000 Pa. Em várias modalidades, a composição é

isenta ou substancialmente isenta de solventes tendo uma pressão de vapor em temperatura ambiente (25°C) menor do que cerca de 25 Pa. Em outras modalidades, a composição pode compreender pelo menos um solvente tendo uma pressão de vapor em temperatura ambiente (25°C) maior do que cerca de 100 Pa, tal como mais do que 500 Pa ou maior do que 1000 Pa e pelo menos um solvente tendo uma pressão de vapor em temperatura ambiente (25°C) menor do que cerca de 100 Pa, tal como menos do que cerca de 50 Pa ou menos do que cerca de 25 Pa.

[73] Em várias modalidades, as composições compreendem pelo menos um solvente orgânico volátil. O solvente orgânico volátil pode ser escolhido de, por exemplo, óleos com base em hidrocarbonetos voláteis e óleos de silicone voláteis.

[74] Por exemplo, os óleos de hidrocarbonetos voláteis incluem, mas não limitam-se a, àqueles tendo de 8 a 16 átomos de carbono e suas misturas, tais como alcanos C<sub>8</sub> a C<sub>16</sub> ramificados e isoalcanos C<sub>8</sub> a C<sub>16</sub> (também conhecido como isoparafinas), isododecano, isodecano, iso-hexadecano. Por exemplo, o pelo menos um solvente pode ser escolhido dos óleos vendidos sob as marcas da Isopar® ou Permetil®, os ésteres ramificados C<sub>8</sub> a C<sub>16</sub> tais como iso-hexila ou isodecil neopentanoato e suas misturas. Pelo menos em certas modalidades, os óleos de hidrocarbonetos voláteis têm um ponto cintilante de pelo menos 40°C. Também é possível usar misturas de isoparafinas e outros óleos com base em hidrocarbonetos voláteis, tais como destilados de petróleo.

[75] Além disso, os óleos de silicone voláteis podem ser escolhidos de óleos de silicone lineares ou voláteis, tais como aqueles tendo uma viscosidade em temperatura ambiente (25°C) menor do que ou igual a 6 cSt e tendo de 2 a 7 átomos de silício, estes silicones sendo opcionalmente substituídos por grupos alquila ou alcóxi de 1 a 10 átomos de carbono. Os exemplos dos óleos de silicone voláteis que podem ser usados incluem, mas

não limitam-se a, octametiltetrassiloxano, decametilciclo-pentassiloxano, dodecametilciclo-hexasiloxano, heptametiloctiltrissiloxano, hexametildissiloxano, decametiltetrassiloxano, dodecametilpentassiloxano, e suas misturas. Pelo menos em certas modalidades, os óleos de silicone voláteis têm um ponto cintilante de pelo menos 40°C.

[76] Adicionalmente, o pelo menos um solvente volátil pode ser escolhido de solventes voláteis polares, que incluem mas não limitam-se a, álcoois, ésteres voláteis e éteres voláteis.

[77] O pelo menos um solvente pode estar presente na composição em uma quantidade até cerca de 95%, tal como até cerca de 90%, até cerca de 85%, até cerca de 80%, até cerca de 75%, até cerca de 70%, até cerca de 65%, até cerca de 60%, até cerca de 55% ou até cerca de 50%, em peso da composição. Por exemplo, o pelo menos um solvente pode estar presente na composição em uma quantidade que varia de cerca de 40% a cerca de 95%, tal como de cerca de 50% a cerca de 90% ou de cerca de 60% a cerca de 85% ou de cerca de 65% a cerca de 80%.

#### Elastômero de Silicone

[78] A composição pode, além disso, compreender opcionalmente pelo menos um elastômero de silicone. Surpreendentemente, em certas modalidades, o pelo menos um elastômero de silicone pode melhorar as propriedades tais como a espessura e resistência à água da película, sem afetar显著mente as propriedades mecânicas ou óticas da película. Em outras modalidades, a adição de pelo menos um elastômero de silicone pode diminuir a umectabilidade por sebo, que ajudará a evitar que a película perca as propriedades de enrijecimento. Pelo menos em certas modalidades pode ser vantajoso escolher um elastômero de silicone tendo mais do que 1% de material ativo (AM), tal como mais do que 2% de AM.

[79] O pelo menos um elastômero de silicone pode ser, por exemplo, escolhido de pelo menos um polímero cruzado de silicone

dispersado em pelo menos um óleo. O pelo menos um polímero cruzado de silicone, em certas modalidades, pode ser escolhido de polímeros cruzados de dimeticona, tais como polímeros cruzados de dimeticona/vinil dimeticona e polímeros cruzados de dimeticona/fenil vinil dimeticona. Em outras modalidades, o polímero cruzado de silicone pode ser modificado por um ou mais grupos escolhidos de grupos alquila, poliéter, poliglicerila. Por exemplo, os polímeros cruzados de silicone modificados por alquila podem ser escolhidos de polímeros cruzados de vinil dimeticona/lauril dimeticona, polímeros cruzados de cetearil dimeticona, e polímeros cruzados de alquila C<sub>30</sub>-C<sub>45</sub> de cetearil dimeticona. Os exemplos não limitantes de polímeros cruzados de silicone modificados por poliéter incluem polímeros cruzados dimeticona/PEG-10/15. Os polímeros cruzados de alquila e silicone exemplares modificados por poliéter podem ser escolhidos, por exemplo, de polímeros cruzados de PEG-10/lauril dimeticona e polímeros cruzados de PEG-15/lauril dimeticona. Os polímeros cruzados de silicone modificados por poliglycerina exemplares incluem polímeros cruzados de dimeticona/poliglycerina-3 polímeros cruzados de lauril dimeticona/poliglycerina-3.

[80] Pelo menos em certas modalidades, os polímeros de silicone não compreendem grupos polietileno glicol ou polipropileno ou porções hidrofílicas. Opcionalmente, o elastômero de silicone pode ser escolhido das combinações de silicone isododecano orgânico (e) polímero cruzado de dimeticona (18% AM) vendido sob o nome EL-8040 ID ou polímero cruzado de dimeticona/bis-isobutila PPG-20 (17% de AM em isododecano) vendido sob o nome EL-8050 ID, da Dow Corning ou isododecano (e) polímero cruzado de vinildimetil/trimetilsiloxissilicato estearil dimeticona (20% AM em isododecano), vendido sob o nome GEL BELSIL RG90 por Wacker.

[81] O polímero cruzado de silicone pode ser dispersado em pelo menos um óleo. Em certas modalidades, o óleo pode ser escolhido de óleos de

silicone, tais como organopolissiloxanos cíclicos e lineares. Os organopolissiloxanos cíclicos podem incluir, por exemplo, ciclotetrasiloxano; ciclopentassiloxano e organopolissiloxanos cíclicos metilados, por exemplo, octametilciclotetrasiloxano e decametilciclopentassiloxano. Os exemplos não limitantes de organopolissiloxanos lineares incluem dimeticonas de peso molecular baixo; dimeticonas de peso molecular alto; derivados de alquila de organopolissiloxanos lineares, por exemplo, cetil dimeticona e lauril trimeticona; derivados de arila de organopolissiloxanos lineares, por exemplo, fenil trimeticona e derivados hidroxilados de organopolissiloxanos lineares, por exemplo, dimeticonol. Em outras modalidades, o óleo pode ser escolhido de óleos orgânicos, tais como óleo mineral; alcanos lineares e ramificados, por exemplo, isododecano; trietyl-hexanoina e esqualeno.

[82] O pelo menos um polímero cruzado de silicone pode, em algumas modalidades, compreender de cerca de 5% a cerca de 35% em peso, com relação ao peso total da mescla de elastômero de silicone, por exemplo, de cerca de 10% a cerca de 20% em peso ou de cerca de 25% a cerca de 35% em peso ou de cerca de 20% a cerca de 30% em peso. O pelo menos um óleo pode compreender de cerca de 65% a cerca de 95% em peso, com relação ao peso total da mescla de elastômero de silicone, tal como de cerca de 80% a cerca de 90% em peso ou de cerca de 65% a cerca de 75% em peso ou de cerca de 70% a cerca de 80% em peso.

[83] Em várias modalidades exemplares, a mescla de elastômero de silicone compreende cerca de 20% a cerca de 30% de polímero cruzado de dimeticona/vinil dimeticona. Em outras modalidades exemplares, a mescla de elastômero de silicone compreende cerca de 70% a cerca de 80% em peso de dimeticona. Ainda em outras modalidades exemplares, a mescla de elastômero de silicone compreende de cerca de 20% a cerca de 30% de polímero cruzado de dimeticona/vinil dimeticona e de cerca de 70% a cerca

de 80% em peso de dimeticona.

[84] Por exemplo, os elastômeros de silicone vendidos sob o nome KSG-16 dimeticona (e) polímero cruzado de dimeticona/vinil dimeticona, KSG-21 (a 27% em material ativo) nome INCI: Polímero cruzado de dimeticona/PEG-10 dimeticona vinil dimeticona), KSG-20 (a 95% % em material ativo) nome INCI: PEG-10 Polímero cruzado de dimeticona), KSG-30, (a 100% % em material ativo) nome INCI: Polímero cruzado de lauril PEG-15 dimeticona vinil dimeticona), KSG-31 (a 25% em material ativo) nome INCI: Polímero cruzado de lauril PEG-15 dimeticona vinil dimeticona), KSG-32 ou KSG-42 ou KSG-320 ou KSG-30 (a 25% em material ativo) nome INCI: Polímero cruzado de lauril PEG-15 dimeticona vinil dimeticona), KSG-33: Lauril PEG-15 (a 20% em material ativo) Polímero cruzado de dimeticona vinil dimeticona), KSG-210 (a 25% em material ativo) nome INCI: Polímero cruzado de Dimeticona/PEG-10/15), KSG-310: polidimetilsiloxano modificado por laurila polioxietilenada em óleo mineral, KSG-330 e KSG-340: PEG-15/polímero cruzado de lauril dimeticona e X-226146 (a 32% % em material ativo) nome INCI: Polímero cruzado de dimeticona/PEG-10 dimeticona vinil dimeticona), todos da Shin Etsu; DC9010 (a 9% em material ativo) e DC9011 (a 11% em material ativo) nome INCI: PEG-12 polímero cruzado de dimeticona), DC9040 ciclopentassiloxano (e) polímero cruzado de dimeticona e DC9041 dimeticona (e) polímero cruzado de dimeticona, todos da Dow Corning; ou todos os produtos vendidos sob a linha de produto VELVESIL da Momentive, tal como VELVESIL 125 e VELVESIL DM, podem ser escolhidos.

[85] Outros exemplos de elastômeros de silicone incluem KSG-710 (a 25% em material ativo, nome INCI: polímero cruzado de dimeticona/poliglicerina-3); e KSG-820, KSG-830 e KSG-840, todos os quais são polímero cruzado de dimeticona/polvaleverina-3 (INCI), mas em diluentes diferentes, 820 está em isodecano, 830 está em trietyl hexanoina e

840 está em esqualeno, todos da Shin Estu.

[86] O pelo menos um elastômero de silicone pode estar opcionalmente incluído na composição em uma quantidade até cerca de 10%, tal como até cerca de 8%, até cerca de 5%, de cerca de 4,5%, até cerca de 4%, até cerca de 3,5%, até cerca de 3%, até cerca de 2,5%, até cerca de 2%, até cerca de 1,5%, até cerca de 1%, até cerca de 0,75%, até cerca de 0,5%, até cerca de 0,25%, até cerca de 0,2% ou até cerca de 0,1%, em peso, com relação ao peso da composição. Em certas modalidades, o pelo menos um elastômero de silicone pode estar presente em uma quantidade que varia de cerca de 1% a cerca de 10%, tal como de cerca de 2% a cerca de 8%, de cerca de 3% a cerca de 6% ou de cerca de 4% a cerca de 5%, em peso, com relação ao peso da composição.

#### Umectantes

[87] Opcionalmente, as composições de acordo com a descrição podem compreender pelo menos um umectante ou agente umidificador. Surpreendentemente, pelo menos em certas modalidades, o pelo menos um umectante pode melhorar as propriedades óticas e sensação da película formada na pele pela composição, sem afetar negativamente as propriedades mecânicas da película.

[88] Por meio de exemplo apenas, umectantes ou agente umidificantes podem ser escolhidos de compostos poli-hidróxi que incluem mas não limitam-se a glicerina e glicóis, tais como, por exemplo, propileno glicol, butileno glicol, dipropileno glicol e dietileno glicol, glicol éteres, tais como éteres alquílicos ( $C_1-C_4$ ) de monopropileno, dipropileno e tripropileno glicol, monoetileno, dietileno e trietileno glicol.

[89] O pelo menos um umectante pode estar presente na composição em uma quantidade até cerca de 20%, tal como até cerca de 15%, até cerca de 14%, até cerca de 13%, até cerca de 12%, até cerca de 11%, até cerca de 10%, até cerca de 9%, até cerca de 8%, até cerca de 7%, até cerca de

6%, até cerca de 5%, até cerca de 4%, até cerca de 3%, até cerca de 2%, até cerca de 1% ou até cerca de 0,5%, em peso da composição.

### Água

[90] Opcionalmente, pelo menos em certas modalidades, água pode ser adicionada às composições de acordo com a descrição. Surpreendentemente, em certas modalidades não limitantes, a água pode melhorar as propriedades da película formada na pele pela composição, tal como Módulo de Young, transparência, coesão e espessura.

[91] A água pode ser incluída na composição em uma quantidade até cerca de 15%, até cerca de 12%, até cerca de 10%, até cerca de 9%, até cerca de 8%, até cerca de 7%, até cerca de 6%, até cerca de 5%, até cerca de 4%, até cerca de 3%, até cerca de 2%, até cerca de 1% ou até cerca de 0,5%, em peso da composição. Pelo menos em certas modalidades, as composições são anidras ou substancialmente anidras. Em outras modalidades, as composições Podem estar na forma de uma emulsão de água em óleo (W/O).

[92] Pelo menos em certas modalidades pode ser vantajoso incluir água e pelo menos um umectante, por exemplo, água e glicerina, juntas na composição.

### Corantes

[93] Além disso, a composição pode incluir pelo menos um corante, por exemplo, para criar uma película colorida na pele, que pode ser útil para ocultar certas imperfeições na pele. Em várias modalidades, o pelo menos um corante pode ser escolhido de corantes, pigmentos e nácares.

[94] O pelo menos um corante pode ser, por exemplo, escolhido de corantes. Os exemplos não limitantes de corantes incluem Vermelho Sudan, Vermelho D & C 17, Verde D & C 6, β-caroteno, óleo de soja, Marron Sudan, Amarelo D & C 11, Violeta D & C 2, Laranja D & C 5, amarelo quinolina e annatto.

[95] Em várias modalidades, o pelo menos um corante pode ser

escolhido de pigmentos. Como usado aqui, o termo “pigmentos” é pretendido significar partículas minerais ou orgânicas brancas ou coloridas que são insolúveis na composição em que estes estão presentes e que são pretendidos colorir e/ou opacificar a película resultante.

[96] Por meio de exemplo, os pigmentos inorgânicos que podem ser usados incluem óxidos de titânio, óxidos de zircônio, óxidos de cério, óxidos de zinco, óxidos de ferro, óxidos de cromo, azul férrico, violeta manganês, azul ultramarinho e hidrato de cromo. Por exemplo, pigmentos podem ser escolhidos de dióxido de titânio e óxido de ferro vermelho, preto e/ou amarelo, bem como misturas destes.

[97] Em outras modalidades, pigmentos com uma estrutura que pode ser, por exemplo, de microesferas de sílica contendo tipo óxido de ferro, podem ser usados. Um exemplo de um pigmento tendo esta estrutura é o produto vendido pela companhia Miyoshi sob a referência PC Ball PC-LL-100 P, constituída de microesferas de sílica contendo óxido de ferro amarelo.

[98] Além disso, por meio de exemplo, os pigmentos orgânicos que podem ser usados incluem compostos nitroso, nitro, azo, xanteno, pireno, quinolina, antraquinona, trifenilmetano, fluorano, ftalocianina, complexo metálico, isoindolinona, isoindolina, quinacridona, perinona, perileno, dicetopirrolopirrol, índigo, tioíndigo, dioxazina, trifenilmetano e quinoftalona. Por exemplo, os pigmentos orgânicos podem ser escolhidos de lago carmim, negro de fumo, preto anilina, amarelo azo, quinacridona, azul ftalocianina, os pigmentos azuis codificados no índice de cor sob as referências CI 42090, 69800, 69825, 73000, 74100 e 74160, os pigmentos amarelos codificados no índice de cor sob as referências CI 11680, 11710, 15985, 19140, 20040, 21100, 21108, 47000 e 47005, os pigmentos verdes codificados no índice de cor sob as referências CI 61565, 61570 e 74260, os pigmentos laranja codificados no índice de cor sob as referências CI 11725, 15510, 45370 e 71105, os pigmentos vermelhos codificados no índice de cor sob as

referências CI 12085, 12120, 12370, 12420, 12490, 14700, 15525, 15580, 15620, 15630, 15800, 15850, 15865, 15880, 17200, 26100, 45380, 45410, 58000, 73360, 73915 e 75470 e os pigmentos obtidos por polimerização oxidativa de indol ou derivados fenólicos como descrito na patente FR 2 679 771.

[99] Nácares podem ser escolhidos de pigmentos perolantes brancos tais como mica revestida com titânio ou com oxicloreto de bismuto, pigmentos perolantes coloridos tais como titânio mica com óxidos de ferro, titânio mica em particular com azul férreo ou o óxido de cromo, titânio mica com um pigmento orgânico do tipo mencionado acima e pigmentos perolantes com base em oxicloreto de bismuto.

[100] Um ou mais corantes podem estar opcionalmente incluídos na composição em uma quantidade até cerca de 5%, tal como até cerca de 4,5%, até cerca de 4%, até cerca de 3,5%, até cerca de 3%, até cerca de 2,5%, até cerca de 2%, até cerca de 1,5%, até cerca de 1%, até cerca de 0,75%, até cerca de 0,5%, até cerca de 0,25%, até cerca de 0,2% ou até cerca de 0,1% em peso, com relação ao peso da composição.

[101] Deve ser entendido que a quantidade maior de corante adicionada, maior os efeitos da película na pele para ocultar imperfeições na pele, tais como poros, espinhas, manchas escuras e semelhantes. Portanto, o técnico habilitado será escolher uma quantidade de corante apropriada para a composição, tendo em mente o uso pretendido da formulação final.

### **Película**

[102] Quando as composições de acordo com a descrição são aplicadas à pele, o pelo menos um elastômero termoplástico, o pelo menos um polímero adesivo, e a pelo menos uma carga formam juntos uma matriz que cria uma película na pele. As películas formadas pelas composições descritas aqui formam-se rapidamente, são de longa duração e duráveis e têm propriedades óticas que são vantajosas para uma película de enrijecimento da

pele, tais como transparência, efeito fosco e um efeito de foco macio que ajuda a obscurecer imperfeições na pele de modo que são menos visíveis.

[103] Adicionalmente, como debatido acima, as composições de acordo com a descrição formam uma película que é mais dura do que e desta maneira capaz de enrijecer a pele humana. A pele humana tem um Módulo de Young na faixa de 10 kPa a 100 kPa; desta maneira, uma película para enrijecer a pele deve ter um Módulo de Young maior do que 100 kPa. As películas que são formadas como composições têm Módulo de Young' maior do que 500 kPa (0,5 MPa) em algumas modalidades, maior do que 1000 kPa (1 MPa) em algumas modalidades, maior do que 5000 kPa (5 MPa) em algumas modalidades e ainda maior do que 10.000 kPa (10MPa) em algumas modalidades. Adicionalmente, as composições de acordo com a descrição têm consistência suficiente  $G^*$  e ângulo de fase abaixo de 45°, e a fim de formar uma película eficaz e de longa duração na pele.

[104] Como tais, as quantidades e componentes da composição devem ser escolhidas para fornecer uma película na pele que é capaz de enrijecer a pele, enquanto também oculta imperfeições na pele.

[105] Em várias modalidades exemplares, para as melhores propriedades de película, pode ser vantajoso para a quantidade total de elastômero termoplástico mais polímero adesivo mais carga para ser maior do que cerca de 10%, tal como maior do que cerca de 15% ou maior do que cerca de 20%, em peso, do peso total da composição.

[106] Ainda em outras modalidades exemplares, para as melhores propriedades de película, pode ser vantajoso para quantidades do elastômero termoplástico e polímero adesivo serem escolhidas de modo que a razão de elastômero termoplástico:polímero adesivo esteja na faixa de cerca de 1:10 a 10:1, na faixa de cerca de 1:5 a 5:1 ou na faixa de cerca de 1:1 a 8:1.

[107] As películas podem ser formadas rapidamente, por exemplo, dentro de menos do que cerca de 30 minutos, menos do que cerca de 20

minutos, menos do que cerca de 10 minutos ou menos do que cerca de 5 minutos, após a composição ser aplicada à pele.

[108] As películas de acordo com a descrição podem ser de longa duração. Por exemplo, uma vez que a composição é aplicada à pele e uma película é formada, a película pode permanecer substancialmente intacta na pele por um período de pelo menos cerca de 12 horas, tal como pelo menos cerca de 24 horas, pelo menos cerca de 48 horas ou pelo menos cerca de 72 horas.

[109] As películas também podem ser duráveis. Por exemplo, pode não sair com esfregaço, pode não sair com o suor ou quando a película é contatada por água, maquiagem, loções ou outros produtos que o usuário pode desejar colocar na pele.

### **Métodos**

[110] Métodos de melhorar a aparência da pele também são divulgados, os ditos métodos compreendendo aplicar uma composição de acordo com a descrição na pele a fim de formar uma película na pele. Os métodos compreendem enrijecer a pele, por exemplo, para livrar-se das rugas, olheiras, etc. e/ou obscurecer ou ocultar imperfeições na pele, por exemplo, para disfarçar espinhas, poros, manchas escuras, etc.

[111] De acordo com várias modalidades, composições diferentes podem ser aplicadas à pele para formar películas tendo propriedades diferentes, tais como composições que compreendem quantidades maiores ou menores de pigmentos dependendo se as imperfeições na pele podem requerer mais ou menos disfarce, etc.

[112] Deve ser entendido que, como usado aqui os termos “o”, “um” ou “uma” significa “pelo menos um” e não devem ser limitados a “apenas um” a não ser que indicado explicitamente ao contrário. Desta maneira, por exemplo, referência a “uma porção” inclui exemplos tendo duas ou mais tais porções a não ser que o contexto dite claramente o contrário.

[113] A não ser que expressamente estabelecido, não é pretendido de maneira alguma que qualquer método apresentado aqui seja construído como requerendo que estas etapas sejam realizadas em uma ordem específica. Consequentemente, quando uma reivindicação de método não cita realmente uma ordem a ser seguida por suas etapas ou não é de outra maneira especificamente estabelecido nas reivindicações ou descrições que as etapas devem ser limitadas a uma ordem específica, não é pretendido que qualquer ordem particular seja inferida.

[114] Enquanto várias características, elementos ou etapas de modalidades particulares podem ser divulgadas usando-se a frase de transição “que compreende,” deve ser entendido que as modalidades alternativas, incluindo aquelas que podem ser descritas usando-se as frases de transição “consistindo” ou “consistindo essencialmente de”, são implicados. Desta maneira, por exemplo, as modalidades alternativas implicadas a um método que compreende A+B+C incluem modalidades onde um método consiste de A+B+C e modalidades onde um método consiste essencialmente de A+B+C. Como descrito, a frase “pelo menos um de A, B e C” é pretendida incluir “pelo menos um A ou pelo menos um B ou pelo menos um C,” e também é pretendido incluir “pelo menos um A e pelo menos um B e pelo menos um C”.

[115] Todas as faixas e quantidades dadas neste são pretendidas incluir subfaixas e quantidades usando-se qualquer ponto divulgado como um ponto final. Desta maneira, uma faixa de “1% a 10%, tal como 2% a 8%, tal como 3% a 5%,” é pretendido abranger as faixas de “1% a 8%,” “1% a 5%,” “2% a 10%,” e assim por diante. Todos os números, quantidades, faixas, etc., são pretendidos serem modificados pelo termo “de cerca de,” se ou não expressamente estabelecido. Similarmente, uma dada faixa de “de cerca de 1% a 10%” é pretendida ter o termo “de cerca de” que modifica tanto os pontos finais de 1% quanto de 10%.

[116] É entendido que quando uma quantidade de um componente é dada, é pretendido significar a quantidade do material ativo.

[117] A não ser que indicado de outra maneira, todos os números que expressam quantidades de ingredientes, condições de reação e assim por diante usados na especificação e reivindicações devem ser entendidos como sendo modificados em todos os exemplos pelo termo "de cerca de". Consequentemente, a não ser que indicado ao contrário, os parâmetros numéricos apresentados nas seguintes especificações e reivindicações anexas são aproximações que podem variar dependendo das propriedades desejadas pensadas serem obtidas pela presente descrição.

[118] Entretanto, as faixas numéricas e parâmetros que apresentam o escopo amplo da descrição são aproximações, a não ser que indicado de outra maneira os valores numéricos apresentados nos exemplos específicos são relatados como precisamente possíveis. Qualquer valor numérico, entretanto, contém inherentemente certos erros que resultam necessariamente do desvio padrão encontrados em suas medições de teste respectivas. O exemplo que segue serve para ilustrar as modalidades da presente invenção sem, entretanto, ser limitante por natureza.

[119] As composições e métodos de acordo com a presente descrição podem compreender, consistir de ou consistir essencialmente dos elementos e limitações descritos aqui, bem como quaisquer ingredientes, componentes ou limitações adicionais ou opcionais descritos aqui ou de outra maneira conhecidos na técnica.

[120] Estará evidente para aqueles versados na técnica que várias modificações e variações podem ser feitas no sistema de liberação, composição e métodos da invenção sem divergir do espírito ou escopo da invenção. Desta maneira, é pretendido que a presente invenção abranja as modificações e variações desta invenção contanto que estejam dentro do escopo das reivindicações anexas e seus equivalentes.

## **EXEMPLOS**

[121] Os seguintes exemplos são fornecidos para propósitos ilustrativos apenas e não são pretendidos serem limitantes.

[122] Em cada um dos seguintes exemplos, as quantidades de componentes dados em são termos de material ativo (AM).

### Análise Mecânica Dinâmica (DMA)

[123] A determinação do Módulo de Young das películas para todos os Exemplos foi como segue. A película foi feita usando-se uma barra de retirada de 8" para fundir a solução em uma placa de Teflon e a película secada a 40°C em um forno durante a noite. O DMA Q800FR da TA instruments foi usados para medir a resposta tensão-força da película secada. A deformação foi aplicada de 0% de força a 200% de força em uma taxa de 100% de força/minuto a 32°C. Então, o Módulo de Young da película foi determinado a partir do arco da curva tensão-força no regime viscoelástico linear.

### Medição por microscopia eletrônica de varredura (SEM)

[124] A amostra de película para SEM foi realizada usando-se o mesmo método como para a medição de DMA. Subsequentemente, a película foi cortada em um pedaço de 5x5 mm e carregada em um estágio com uma fita de carbono com lado duplo. A amostra foi escaneada com um Hitachi TM-1000 Tabletop SEM.

### Medição de Reologia

[125] A reologia das soluções da amostra foi medida usando-se o Reômetro AR-G2 da TA instruments. O modo de oscilação dinâmico foi usado com a placa paralela de 20 mm de diâmetro em uma fenda 200 µm.

[126] A varredura de força de 0,001% a 1000% em uma frequência de oscilação de 1 rad/s foi aplicada à amostra a 32°C. O valor do módulo elástico  $G'$  e módulo viscoso  $G''$  em 10% de força foram registrados para cada amostra medida. O módulo complexo  $G^*$ (consistência) e ângulo de fase

$\delta$  coletados em 10% de força (em regime viscoelástico linear) foram calculados a partir do módulo elástico  $G'$  e módulo viscoso  $G''$  pelas seguintes equações:

$$G^* = \sqrt{G'^2 + G''^2}$$

$$\delta = \arctan\left(\frac{G''}{G'}\right)$$

#### Turvamento e Transparência-BYK Turvamento-Guard

[127] A película foi feita usando-se uma barra de retirada de 8" para fundir a solução em uma película plástica transparente e secada em bancada por 3 horas. O instrumento BYK Turvamento-Guard foi usado para medir a transparência e o turvamento da película.

#### Brilho - BYK Glossmeter

[128] A película foi retirada usando-se uma barra de retirada de 8" para fundir a solução em uma película plástica transparente e secada em bancada por 3 horas. O BYK Glossmeter foi usado para medir um brilho e a opacidade da película.

#### Permeabilidade da Película

[129] A película foi retirada usando-se uma barra de retirada de 8" para fundir a solução em uma placa de Teflon e a película secada a 40°C em um forno durante a noite. A película foi retirada e cortada em pedaços de 5x5 cm. Cada pedaço foi usado para cobrir o frasco de cintilação enchido com 2 ml de água e um pedaço de Parafilm usado para embrulhar o pedaço de película na lateral. O peso de cada frasco foi medido imediatamente bem como os pontos de tempo diferentes. A perda de peso de água de películas diferentes foi plotada nos pontos de tempo diferentes e a evaporação foi calculada por ajuste da curva de evaporação com uma função linear. A permeabilidade do vapor de água da película ( $P$ ) é calculada com a equação seguinte, onde ( $D$ ) é um fluxo de permeação de vapor de água; ( $t$ ) é a espessura da película e o ( $\Delta p$ ) é uma diferença de pressão de vapor de água

entre o espaço selado pela película no frasco e o exterior da película, que é o ambiente:

$$P = J/(\Delta p/l)$$

#### Medição do Ângulo de Contato

[130] A película foi retirada usando-se uma barra de retirada de 8" para fundir a solução em uma lâmina de vidro e secada em bancada durante a noite. O ângulo de contato da película na lâmina de vidro foi medida pelo Tensiômetro Biolin Scientific Attension.

#### Velocidade de Secagem

[131] A película foi retirada usando-se uma barra de retirada de 8" para fundir a solução em uma película plástica transparente e pesada regularmente durante um período de uma hora.

#### Restrição Interna

[132] A película foi retirada usando-se uma barra de retirada de 8" para fundir a solução em uma faixa de nitrila e deixada secar por um período de uma hora. Como a película encolhe na secagem, a superfície da faixa de nitrila é medida por análise de imagem.

#### Transparência, Força de Homogeneização e Força de Branqueamento – Colorímetro MINOLTA

[133] A película foi feita pela fusão da solução em uma película plástica transparente usando-se uma barra da retirada (2 mil) e deixada secar na bancada por 1 hora. O colorímetro Minolta foi usado para medir a L, a\*, b\* e Y da película e de uma referência de lâmina de tom de pele e referência preto e branco, a fim de calcular a transparência, força de homogeneização e força de branqueamento da películas.

#### Uso e Cobertura

[134] As películas foram aplicadas nas bochechas de 3 participantes cm espinhas e poros ao longo da área do nariz/ bochecha e deixado por 6 horas. O último foi avaliado antes/depois das fotografias. Brilho, ocultamento

de poro, cobertura de imperfeições por períodos antes e depois foram avaliados.

Exemplo 1: Associação de Elastômero Termoplástico, Polímero Adesivo e Carga

[135] Um elastômero termoplástico, Kraton (25%), foi dispersado em óleo de isoparafina com um agitador mecânico e aquecido a 90°C. A agitação continuou a 90°C por 1 a 2 horas até todo o polímero Kraton ser dissolvido e a solução de polímero tornar-se clara. As quantidades desejadas de dispersão oleosa (49% em isododecano) e sililato de sílica foram adicionados na solução de Kraton/óleo de isoparafina nas razões especificadas em um recipiente plástico e a solução foi misturada com um misturador de velocidade alta em 2500 rpm/minutos por 5 minutos. A solução final foi mantida em temperatura ambiente e selada para evitar a evaporação dos solventes.

[136] A seguinte Tabela 1 mostra a comparação da película formada a partir das composições preparadas de acordo com a descrição (Ex. 1) e três composições comparativas (Ex. 1C-1; 1C-2; 1C-3).

**Tabela 1: Demonstração da associação do elastômero termoplástico, polímero adesivo e carga para desempenho superior**

	Ex. 1	Ex. 1C-1	Ex. 1C-2	Ex. 1C-3
Razão—Kraton (AM):OD (AM)	1:1	1:0	0:1	1:1
COPOLÍMERO DE ESTIRENO/BUTADIENO HIDROGENADO	12,1%	24,2%	0,0%	12,1%
DISPERSÃO OLEOSA	12,1%	0,0%	24,2%	12,1%
SILILATO DE SÍLICA	3,0%	3,0%	3,0%	0,0%
ISODODECANO	38,3%	38,3%	38,3%	41,3%
ISOPARAFINA C8-9	34,5%	34,5%	34,5%	34,5%
Total	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%
G*(10% de força) Pa	1772,5	6493,8	36,8	58,9
δ (10% de força) °	35,4	28,0	35,0	57,2
Módulo de Young da Película (MPa) a 32°C	32,7	7,4	42,9	10,75
% de força máxima da película antes da quebra	> 100%	> 100%	> 100%	> 100%
CONCLUSÃO	BOA	Película é muito macia	Película é muito fluida = película é muito fluida	Película é muito fluida = película é muito fluida

[137] As formulações e as películas foram avaliadas como

apresentado acima. A partir dos exemplos, a consistência  $G^*$  da amostra deve ser maior do que cerca de 100 Pa (em 10% de força) e o ângulo de fase abaixo de cerca de 45° para melhores resultados, como a fórmula necessita ser um gel para formar boas propriedades de película. Se a película for muito fluida, a película será muito fina e o desempenho não será bom. Portanto, os Exemplos 1 e 1C-1 satisfazem estas condições em que  $G^* > 100$  Pa e o ângulo de fase  $< 45^\circ$ .

[138] O Exemplo 1 tem o melhor Módulo de Young e a melhor consistência, para fornecer uma película tendo as melhores propriedades para enrijecer a pele, demonstrando desempenho superior da associação de elastômero termoplástico, polímero adesivo e carga.

#### Exemplo 2: Razão de Elastômero Termoplástico:Polímero Adesivo

[139] O procedimento para preparar as composições do Exemplo 2 é o mesmo como descrito acima para o Exemplo, 1. A seguinte Tabela 2 mostra a comparação das formulações de acordo com a descrição e as películas formadas a partir destas (Ex. 2a; 2b; 2c) e duas composições comparativas (Ex. 2C-1; 2C-2).

**Tabela 2: Seleção de razão de elastômero termoplástico:polímero adesivo mínima/máxima ótima**

	Ex. 2a	Ex. 2b	Ex. 2c	Ex. 2C-1	Ex. 2C-2
Razão—Kraton (AM):OD (AM)	5	1	0,25	1	0
COPOLÍMERO DE ESTIRENO/BUTADIENO HIDROGENADO	20,1%	12,1%	4,8%	24,2%	0,0%
DISPERSÃO OLEOSA	4,1%	12,1%	19,4%	0,0%	24,2%
SILILATO DE SÍLICA	3,0%	3,0%	3,0%	3,0%	3,0%
ISODODECANO	38,3%	38,3%	38,3%	38,3%	38,3%
ISOPARAFINA C8-9	34,5%	34,5%	34,5%	34,5%	34,5%
Total	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%
$G^*(10\% \text{ de força}) \text{ Pa}$	3389,3	1772	386,9	6494	3675
$\delta (10\% \text{ de força})^\circ$	34,8	35	31,5	28,0	35
Módulo de Young (Mpa) a 32°C	13,7	29,8	78,2	8,0	43,5
CONCLUSÃO	Película aceitável	Boas propriedades de película	Boas propriedades de película	Película muito macia	Fórmula muito fluida=Película muito fina

[140] As formulações e as películas foram avaliadas como

apresentado acima. A partir dos resultados, Ex. 2a, 2b e 2c todos têm boa consistência com  $G^* > 100$  Pa e o ângulo de fase menor do que 45° bem como o módulo de Young  $> 100$  kPa. Ex. 2C-1 (sem a dispersão oleosa) com o módulo de Young foi muito macio e Ex. 2C-2 (sem o polímero Kraton) com Módulo de Young alto foi muito fino. Portanto, os resultados mostraram que se o teor de elastômero (Kraton) for alto, isto pode tornar uma película muito macia, enquanto com um teor alto de polímero adesivo (dispersão oleosa), a formulação é muito fluida. Como um resultado, a película torna-se muito fina e o desempenho não é bom na pele. Isto mostra que a razão de elastômero termoplástico para polímero adesivo varia opcionalmente de 1:5 e 5:1.

### Exemplo 3: Avaliação de Polímeros Adesivos Diferentes

#### *Exemplo 3A: Avaliação de Polímeros Adesivos Diferentes com $T_g > 25^\circ$*

[141] O elastômero termoplástico, Kraton (25%), foi dispersado em óleo de isoparafina com um agitador mecânico e aquecido a 90°C. A agitação continuou a 90°C por 1 a 2 horas até todo o polímero Kraton ser dissolvido e a solução de polímero tornar-se clara. As quantidades desejadas de polímero adesivo e sililato de sílica foram adicionados na solução de Kraton/óleo de isoparafina nas razões especificadas em um recipiente plástico e a solução foi misturada com um misturador de velocidade alta em 2500 rpm/minutos por 5 minutos. A solução final foi mantida em temperatura ambiente e selada para evitar a evaporação dos solventes.

[142] A seguinte Tabela 3A mostra a comparação da película formada a partir das composições de acordo com a descrição (Ex. 3a; 3b; 3c).

**Tabela 3A: Avaliação de Polímeros Adesivos Diferentes com  $T_g > 25^\circ$ C**

	Ex. 3a	Ex. 3b	Ex. 3c
COPOLÍMERO DE ESTIRENO/BUTADIENO HIDROGENADO	11,1%	11,1%	11,1%
DISPERSÃO OLEOSA	11,1%	-	-
POLICICLOPENTADIENO HIDROGENADO	-	11,1%	-
COPOLÍMERO DE ESTIRENO/METIL ESTIRENO/INDENO HIDROGENADO	-	-	11,1%
ISODODECANO (AND) POLÍMERO CRUZADO DE DIMETICONA	4,5%	4,5%	4,5%

SILILATO DE SÍLICA	3,0%	5%	5%
ISOPARAFINA C8-9	33,3%	33,3%	33,3%
ISODODECANO	37,0%	37,0%	37,0%
<i>Total</i>	100,0%	100,0%	100,0%
Young Modulus (32C, MPa)	17,84	7,66	8,0
CONCLUSÃO	Boas propriedades mecânicas	Boas propriedades mecânicas	Boas propriedades mecânicas

[143] As películas foram avaliadas como apresentado acima. Os resultados na Tabela 3A mostram que os Exemplos 3a-3c, preparados de acordo com a descrição com polímeros adesivos diferentes tendo uma  $T_g$  maior do que 25°C, cada um fornece películas com boas propriedades mecânicas.

*Exemplo 3B: Avaliação de Polímero de Poliácido como Polímero Adesivo*

[144] O procedimento para preparar as composições do Exemplo 3B e o mesmo como descrito acima para o Exemplo, 1. A seguinte Tabela 3B mostra a comparação das formulações de acordo com a descrição com um poliácido e as películas formadas a partir destas (Ex. 3d; 3e; 3f), com uma composição comparativa que não compreende um poliácido (Ex. 3C-1).

**Tabela 3B: Avaliação de Polímero de Poliácido como Polímero Adesivo**

	Ex. 3d	Ex. 3e	Ex. 3f	Ex. 3C-1
Razão—elastômero termoplástico(AM):poliácido (AM)	2:1	4:1	8:1	N/A
COPOLÍMERO DE ESTIRENO/BUTADIENO HIDROGENADO	11,0%	11,0%	11,0%	11,0%
COPOLÍMERO DE OLEFINA C28-52/ÁCIDO UNDECILÊNICO (Poliácido)	5,5%	2,8%	1,4%	-
SILILATO DE SÍLICA	3,0%	3,0%	3,0%	3,0%
ISOPARAFINA C8-9	33,0%	33,0%	33,0%	33,0%
ISODODECANO	47,5%	50,3%	51,6%	53,0%
<i>Total</i>	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%
Módulo de Young (MPa) em RT	38,2	29,9	20,9	11,5
CONCLUSÃO	Boa	Boa	Boa	Muito macia

[145] As películas foram avaliadas como descrito acima. Os resultados na Tabela 3B demonstram a eficácia de um poliácido hiper-ramificado como o polímero adesivo em razões variantes.

Exemplo 4: Eficácia de Películas para Ocultar Imperfeições na pele

*Exemplo 4A: Composição*

[146] O procedimento para preparar a composição do Exemplo 4A e o mesmo como descrito acima para o Exemplo, 1. A seguinte Tabela 4A

mostra uma composição preparada de acordo com a descrição (Ex. 4a) para formar uma película na pele.

**Tabela 4A: Composição para formar uma película**

	Ex. 4a
COPOLÍMERO DE ESTIRENO/BUTADIENO HIDROGENADO	12,1%
DISPERSÃO OLEOSA	12,1%
SILILATO DE SÍLICA	3,0%
ISODODECANO	38,3%
ISOPARAFINA C8-9	34,5%
<i>Total</i>	100,0%
Transparência	90,5%
Turvamento	91,4%

[147] A película foi avaliada como apresentado acima. A transparência e turvamento altos atingidos pela película preparada de acordo com a descrição demonstra a eficácia das películas em obscurecer ou ocultar imperfeições da pele.

*Exemplo 4B: Eficácia da Película Formada*

[148] A película preparada de acordo com o Exemplo 4A foi aplicada à pele da área ocular de 6 indivíduos de teste com rugas oculares e olheiras grau 4 e 6 indivíduos de teste com pés de galinha grau 4. A película foi deixada secar por 10 minutos, após o que as melhorias no aparecimento das rugas oculares e pés de galinha foram avaliadas periodicamente. Os resultados são mostrados na Tabela 4B.

**Tabela 4B: Eficácia de película na melhora da aparência da pele**

	10 minutos	30 minutos	3 horas	6 horas
Sob olheiras	grau -2	grau -2,4	grau -2,5	grau -2,3
Pés de galinha	grau -2	grau -2,5	grau -2,4	grau -2
Sob rugas oculares	-2,5	grau -2,5	grau -2,5	grau -2

[149] A avaliação clínica foi fundamentada em uma graduação de rugas oculares e olheiras atlas (Skin Aging Atlas, vol 1, Caucasian type, Roland Bazin, Eric Doublet, edições Med'Com, 2007). Os resultados na Tabela 4B demonstram que a película preparada de acordo com a descrição melhora significantemente o aparecimento de olheiras, rugas oculares e pés de galinha. Os resultados também demonstram que durante o tempo, a melhora permanece aproximadamente constante, mostrando que a película fornece

resultados de longa duração.

**Exemplo 5: Adição de Umectante para Melhorar a Umidade**

[150] O elastômero termoplástico, Kraton (25%), foi dispersado em óleo de isoparafina com um agitador mecânico e aquecido a 90°C. A agitação continuou a 90°C por 1 a 2 horas até todo o polímero Kraton ser dissolvido e a solução de polímero tornar-se clara. As quantidades desejadas de polímero adesivo e sililato de sílica foram adicionados na solução de Kraton/óleo de isoparafina nas razões especificadas em um recipiente plástico e a solução foi misturada com um misturador de velocidade alta em 2500 rpm/minutos por 5 minutos, então glicerina foi adicionada e a mistura continuada. A solução final foi mantida em temperatura ambiente e selada para evitar a evaporação dos solventes.

[151] A seguinte Tabela 5 mostra a avaliação da película formada a partir da composição de acordo com a descrição com glicerina (Ex. 5) em comparação com uma película comparativa da composição de acordo com a descrição mas não contendo glicerina (Ex. 5C-1).

**Tabela 5: Capacidade da composição incluir glicerina como o agente umidificante sem afetar o desempenho da película**

	Ex. 5	Ex. 5C-1
COPOLÍMERO DE ESTIRENO/BUTADIENO HIDROGENADO	11,3%	11,3%
DISPERSÃO OLEOSA	11,3%	11,3%
SILILATO DE SÍLICA	3,0%	3,0%
Glicerina	5,0%	-
ISODODECANO	37,5%	42,5%
ISOPARAFINA C8-9	32,0%	32,0%
<i>Total</i>	<i>100,0%</i>	<i>100,0%</i>
Módulo de Young (Mpa) a 32 °C	34,3	34,0
Propriedades mecânicas	Boa	Boa
Aspecto da película	Transparente, foco macio	Transparente, foco macio
Sensação na pele	Umidificante	Não umidificante

[152] As películas foram avaliadas como descrito acima. Os resultados na Tabela 5 demonstram que a película formada a partir da composição de acordo com a descrição e contendo um umectante (glicerina) surpreendentemente não afetam negativamente as propriedades mecânicas ou óticas da película, ainda proveram uma sensação umidificante à película na

pele comparado com a película não contendo o umectante.

#### Exemplo 6: Adição de Água

[153] O elastômero termoplástico, Kraton (25%), foi dispersado em óleo de isoparafina com um agitador mecânico e aquecido a 90°C. A agitação continuou a 90°C por 1 a 2 horas até todo o polímero Kraton ser dissolvido e a solução de polímero tornar-se clara. As quantidades desejadas de polímero adesivo e sililato de sílica foram adicionados na solução de Kraton/óleo de isoparafina nas razões especificadas em um recipiente plástico e a solução foi misturada com um misturador de velocidade alta em 2500 rpm/minutos por 5 minutos, então a glicerina e/ou água foram adicionadas e a mistura continuada. A solução final foi mantida em temperatura ambiente e selada para evitar a evaporação dos solventes.

[154] A seguinte Tabela 6 mostra a avaliação das películas formadas a partir da composição de acordo com a descrição com glicerina (Ex. 6a) ou com glicerina e água (Ex. 6b-6e).

**Tabela 6: Capacidade da composição incluir água**

	Ex. 6a	Ex. 6b	Ex. 6c	Ex. 6d	Ex. 6e
COPOLÍMERO DE ESTIRENO/BUTADIENO HIDROGENADO	10,8%	10,8%	10,8%	10,8%	10,8%
DISPERSÃO OLEOSA	10,8%	10,8%	10,8%	10,8%	10,8%
Isoparafina C8-9	32,4%	32,4%	32,4%	32,4%	32,4%
Isododecano	24,7%	23,7%	22,7%	20,7%	14,7%
SILILATO DE SÍLICA	2,7%	2,7%	2,7%	2,7%	2,7%
CERA SINTÉTICA	1,8%	1,8%	1,8%	1,8%	1,8%
Glicerina	14,2%	14,2%	14,2%	14,2%	14,2%
CETIL PEG/PPG-10/1 DIMETICONA	2,0%	2,0%	2,0%	2,0%	2,0%
ISOESTEARATO DE POLIGLICERILA-4	0,6%	0,6%	0,6%	0,6%	0,6%
Água	-	1,0%	2,0%	4,0%	10,0%
Total	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%
Módulo de Young (MPa) a 25°C	21,6	30,3	33,9	34,7	42,4
Medição SEM densidade de poro (qualitativa)	alta	média	baixa	baixa	Baixa
Aspecto	translúcida	translúcida	translúcida	translúcida	levemente branca
CONCLUSÃO	Boas propriedades de película	Propriedades de película aceitáveis			

[155] As películas foram avaliadas como descrito acima. Os

resultados na Tabela 6 demonstram que, surpreendentemente, a adição de água na composição melhora as propriedades mecânicas, intensificando a coesão como visto pelos resultados SEM. Adicionalmente, as propriedades óticas, tais como transparência e foco macio, não foram afetadas.

Exemplo 7: Adição de Elastômero de Silicone

[156] O elastômero termoplástico, Kraton (25%), foi dispersado em óleo de isoparafina com um agitador mecânico e aquecido a 90°C. A agitação continuou a 90°C por 1 a 2 horas até todo o polímero Kraton ser dissolvido e a solução de polímero tornar-se clara. As quantidades desejadas de dispersão oleosa (49% em isododecano), sililato de sílica e elastômero de silicone (mescla orgânica de silicone DC EL-8040 ID a 18% de isododecano) foram adicionados na solução de Kraton/óleo de isoparafina nas razões especificadas em um recipiente plástico e a solução foi misturada com um misturador de velocidade alta em 2500 rpm/minutos por 5 minutos. A solução final foi mantida em temperatura ambiente e selada para evitar a evaporação dos solventes.

[157] A película foi colocada em cartões de contraste com uma barra de retirada de 8 ml. Após a secagem durante a noite, a película foi retirada por medições de BMA ou simplesmente manteve o substrato para efeitos óticos.

[158] A seguinte Tabela 7 mostra a avaliação da película formada a partir da composição de acordo com a descrição com um elastômero de silicone (Ex. 7) em comparação com uma película comparativa formada a partir da composição de acordo com a descrição mas não contendo um elastômero de silicone (Ex. 7C-1).

**Tabela 7: Benefícios adicionais trazidos pelo elastômero de silicone**

	Ex. 7	Ex. 7C-1
COPOLÍMERO DE ESTIRENO/BUTADIENO HIDROGENADO	11,1%	11,1%
DISPERSÃO OLEOSA	11,1%	11,1%
SILILATO DE SÍLICA	3,0%	3,0%
ISOPARAFINA C8-9	33,3%	33,3%
ISODODECANO	37,0%	41,5%
POLÍMERO CRUZADO DE DIMETICONA	4,5%	-
<i>Total</i>	<i>100,0%</i>	<i>100,0%</i>
Transparência %	91,3	90,5
Turvamento %	97,7	91,4
Permeabilidade a água (mg/h/cm <sup>2</sup> ·μm)	26	14
Ângulo de contato com a água	121	112
Ângulo de contato com a água (°)	70	0
Módulo de Young (Módulo de armazenamento, 32C, Mpa)	24,7	33,5
Coeficiente de Fricção (1 passagem)	0,26	0,99

[159] As películas foram avaliadas como descrito acima. Os resultados na Tabela 7 demonstram que a adição de um elastômero de silicone melhora as propriedades óticas da película, melhorando os efeitos de foco macio sem afetar negativamente a transparência. Adicionalmente, a permeabilidade de água da película é melhorada, como é vantajoso que o suor possa passar através da película permitindo que as propriedades enrijecedoras permaneçam por um longo período de tempo.

#### Exemplo 8: Avaliação de Elastômeros de Silicone Diferentes

[160] O procedimento para preparar as composições do Exemplo 8 e o mesmo como descrito acima para o Exemplo, 7. A seguinte Tabela 8 mostra a avaliação de películas formadas com elastômeros de silicone diferentes (Ex. 8a, 8b, 8c, 8d).

**Tabela 8: Seleção de elastômero de silicone para melhor desempenho**

	Ex. 8a	Ex. 8b	Ex. 8c	Ex. 8d
COPOLÍMERO DE ESTIRENO/BUTADIENO HIDROGENADO	11,1%	11,1%	11,1%	11,1%
DISPERSÃO OLEOSA	11,1%	11,1%	11,1%	11,1%
SILILATO DE SÍLICA	3,0%	3,0%	3,0%	3,0%
ISOPARAFINA C8-9	33,3%	33,3%	33,3%	33,3%
ISODODECANO	37,0%	37,0%	37,0%	37,0%
ISODODECANO (E) POLÍMERO CRUZADO DE DIMETICONA (18% AM)	4,5%	-	-	-
POLÍMERO CRUZADO DE DIMETICONA/BIS-ISOBUTILA PPG-20 (17% AM em isododecano)	-	4,5%	-	-
PEG-15/POLÍMERO CRUZADO DE LAURIL DIMETICONA (25% AM em isododecano)	-	-	4,5%	-

ISODODECANO (e) POLÍMERO CRUZADO DE VINILDIMETIL/TRIMETILSILOXISILICATO ESTEARIL DIMETICONA (20% AM em isododecano)	-	-	-	4,5%
<i>Total</i>	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%
Ângulo de contato (°) – água	120,8	114,8	112,8	123,5
Ângulo de contato (°) – sebo	70,2	Próximo a 0	Próximo a 0	91,4

[161] As películas foram avaliadas como descrito acima. Os resultados na Tabela 8, que mostram ângulo de contato alto com água, demonstram que as películas contendo elastômeros de silicone diferentes mostram boa resistência a água.

#### Exemplo 9: Avaliação de Cargas Diferentes

[162] O procedimento para preparar as composições do Exemplo 9 e o mesmo como descrito acima para o Exemplo, 7. A seguinte Tabela 9 mostra a avaliação de películas formadas de acordo com a descrição com partículas de sílica diferentes (Ex. 9a, 9b), em comparação com as películas comparativas (Ex. 9C-1, 9C-2, 9C-3).

**Tabela 9: Seleção da carga**

	Ex. 9a	Ex. 9b	Ex. 9C-1	Ex. 9C-2	Ex. 9C-3
COPOLÍMERO DE ESTIRENO/BUTADIENO HIDROGENADO	11,1%	11,1%	11,1%	11,1%	11,1%
DISPERSÃO OLEOSA (49% AM)	11,1%	11,1%	11,1%	11,1%	11,1%
SILILATO DE SÍLICA: <i>PARTÍCULAS FINAS DE AEROGEL DOW CORNING VM-2270</i> (tamanho 8 um Área de superfície: 600-800 m <sup>2</sup> /g)	3,0%	-	-	-	-
SILILATO DE SÍLICA DIMETILA: <i>WACKER HDK H 15</i> (tamanho 16 nm Área de superfície: 90-130 m <sup>2</sup> /g)	-	-	3,0%	-	-
SILILATO DE SÍLICA: <i>CAB-O-SIL TS-530</i> (tamanho 200-300nm Área de superfície: 205-245 m <sup>2</sup> /g)	-	3,0%	-	-	-
COPOLÍMERO DE ESTIRENO/ACRILATOS: <i>Sunspheres Rhom &amp; Haas</i> (tamanho 300-350 nm Área de superfície: N/A)	-	-	-	3,0%	-

METACRILATO DE POLIMETILA: SEPIMATH 10 Seppic (tamanho 5-20 um Área de superfície: 2,1-2,3 m <sup>2</sup> /g)	-	-	-	-	3,0%
ISOPARAFINA C8-9	33,3%	33,3%	33,3%	33,3%	33,3%
ISODODECANO	37,0%	37,0%	37,0%	37,0%	37,0%
ISODODECANO (E) POLÍMERO CRUZADO DE DIMETICONA (18% AM)	4,5%	4,5%	4,5%	4,5%	4,5%
<i>Total</i>	<i>100,0%</i>	<i>100,0%</i>	<i>100,0%</i>	<i>100,0%</i>	<i>100,0%</i>
Homogeneidade de película	boa	boa	boa	boa	boa
Módulo de Young (32°C, MPa)	24,7	20,8	15,2	2,7	8,1
Transparência%	91,3	90,4	90,6	82,5	90,1
Turvamento%	97,7	86,9	93,3	79,8	89,2
brilho	9,1	8,6	9,3	10,6	10,3
CONCLUSÃO	BOA-Melhor turvamento	BOA	BOA	BOA película mais macia; foco macio mais baixo	RUIM

[163] As películas foram avaliadas como descrito acima. Os resultados na Tabela 9 demonstram que a adição de partículas de sílica diferentes fornecem propriedades de película mecânicas melhoradas, como mostrado pelas medições de Módulo de Young. A melhora é ainda mais pronunciada com sílicas com tamanho de partículas maior do que 100 nm e com área de superfície específica mais alta. As propriedades óticas, incluindo foco macio e absorção de sebo também são melhoradas.

#### Exemplo 10: Comparação de Razões de Carga Diferentes

[164] O procedimento para preparar as composições do Exemplo 10 e o mesmo como descrito acima para o Exemplo, 7. A seguinte Tabela 10 mostra a avaliação de películas formadas com quantidades diferentes de partículas de sílica (Ex. 10a, 10b, 10c, 10d).

**Tabela 10: Seleção de razão de carga na composição ótima**

	Ex. 10a	Ex. 10b	Ex. 10c	Ex. 10d
COPOLÍMERO DE ESTIRENO/BUTADIENO HIDROGENADO	11,1%	11,1%	11,1%	11,1%
DISPERSÃO OLEOSA (49% AM)	11,1%	11,1%	11,1%	11,1%
SILILATO DE SÍLICA (Aerogel)	0,5%	1,5%	3,0%	4,0%
ISOPARAFINA C8-9	33,3%	33,3%	33,3%	33,3%
ISODODECANO	39,5%	38,5%	37,0%	36,0%
ISODODECANO (E) POLÍMERO CRUZADO DE DIMETICONA (18% AM)	4,5%	4,5%	4,5%	4,5%
<i>Total</i>	<i>100,0%</i>	<i>100,0%</i>	<i>100,0%</i>	<i>100,0%</i>
Módulo de Young (32°C, MPa)	9,5	13,4	30,2	40,4

Aspecto da película	Foco macio transparente	Foco macio transparente	Foco macio transparente	Foco macio transparente – Um pouco branco
Aspecto da película na pele	OK – tende a marcar a ruga	Boa	Boa	OK – tende a criar rugas artificiais

[165] As películas foram avaliadas como descrito acima. Os resultados na Tabela 10 demonstram que quantidades diferentes de partículas de Aerogel fornecem resultados satisfatórios.

#### Exemplo 11: Avaliação de Solventes

[166] O procedimento para preparar as composições do Exemplo 11 e o mesmo como descrito acima para o Exemplo, 7. A seguinte Tabela 11 mostra a avaliação de uma película formada de acordo com a descrição tendo um solvente com pressão de vapor em 1000 Pa em temperatura ambiente (Ex. 11) em comparação com uma película comparativa não tendo um solvente com pressão de vapor em 1000 Pa em temperatura ambiente (Ex. 11C-1).

**Tabela 11: Seleção de solvente para desempenho ótimo**

	Ex. 11	Ex. 11C-1
COPOLÍMERO DE ESTIRENO/BUTADIENO HIDROGENADO	11,10%	11,10%
DISPERSÃO OLEOSA	11,10%	11,10%
SILILATO DE SÍLICA	3,00%	3,00%
ISOPARAFINA C8-9	33,30%	-
ISODODECANO	37,00%	70,30%
ISODODECANO (AND) POLÍMERO CRUZADO DE DIMETICONA	4,50%	4,50%
<i>Total</i>	100,0%	100,0%
RESTRIÇÃO INTERNA (1-4; 1 mais baixo/4 mais alto)	4	2
VELOCIDADE DE SECAGEM	7 min	30 min
MÓDULO DE YOUNG (32C) em 1 hora	24,7	18,5
SENSAÇÃO DE ENRIJECIMENTO (pele)	FORTE	MÉDIO

[167] As películas foram avaliadas como descrito acima. O efeito enrijecedor da película foi avaliado após a aplicação à pele de 5 participantes sob a área ocular, que classificou a sensação de enrijecimento como forte, média ou baixa.

[168] Os resultados na Tabela 11 demonstram que o uso de um solvente com pressão de vapor em 1000 Pa em temperatura ambiente mostra melhores resultados. Como também visto, um solvente com pressão de vapor menor do que 25 Pa em temperatura ambiente tem resultados piores, embora algum enrijecimento seja observado.

#### Exemplo 12: Adição de Pigmentos

[169] O elastômero termoplástico, Kraton (25%), foi dispersado em óleo de isoparafina com um agitador mecânico e aquecido a 90°C. A agitação continuou a 90°C por 1 a 2 horas até todo o polímero Kraton ser dissolvido e a solução de polímero tornar-se clara. As quantidades desejadas de dispersão oleosa (49% em isododecano), sililato de sílica, elastômero de silicone (mescla orgânica de silicone DC EL-8040 ID em 18% de isododecano) e pigmentos foram adicionados na solução de Kraton/óleo de isoparafina nas razões especificadas em um recipiente plástico e a solução foi misturada com um misturador de velocidade alta em 2500 rpm/minutos por 5 minutos. A solução final foi mantida em temperatura ambiente e selada para evitar a evaporação dos solventes.

[170] A seguinte Tabela 12 mostra a comparação das formulações de acordo com a descrição com pigmentos e as películas formadas a partir destas (Ex. 12a; 12b; 12c) e duas formulações comerciais comparativas.

**Tabela 12: Benefícios adicionais devido à adição de pigmentos**

	Ex. 12a	Ex. 12b	Ex. 12c	Teint Idole Lancome	Revitalift Miracle Obscurer (L’Oreal Paris)
COPOLÍMERO DE ESTIRENO/BUTADIENO HIDROGENADO	11,100%	11,100%	11,100%		
DISPERSÃO OLEOSA	11,074%	11,074%	11,074%		
SILILATO DE SÍLICA	3%	3%	3%		
ISODODECANO	37%	36,875%	35,525%		
ISOPARAFINA C8-9	33,300%	33,300%	33,300%		
ELASTÔMERO DE SILICONE	4,500%	4,500%	4,500%		
DIÓXIDO DE TITÂNIO	-	0,109%	1,085%		
ÓXIDO DE FERRO, VERMELHO	-	0,003%	0,026%		
ÓXIDO DE FERRO, PRETO	-	0,001%	0,007%		
ÓXIDO DE FERRO, AMARELO	-	0,008%	0,083%		
NÁILON-12	-	0,030%	0,30%		
<i>Total</i>	<i>100,000%</i>	<i>100,000%</i>	<i>100,000%</i>		
Transparência	84,6	79,01	43,00	13,59	86,03
Turvamento	96,7	96,4	103	103	74,4
Força de homogeneização	35,03	40,95	118,25	460,34	31,12
Força de branqueamento	15,18	20,98	35,10	28,91	13,93
Eficácia/duração nos poros	+++/+++				++/+
Eficácia/duração no ocultamento de espinhas			+++/+++	++/++	

[171] As películas foram avaliadas como descrito acima. Ex. 12a, sem pigmento, mostra o efeito de foco macio alto e efeito fosco alto para ocultar poros. A película é de longa duração. Ex. 12b, com pigmentos, mostra que a força de turvamento e branqueamento é aumentada e Ex. 12c, com dez vezes mais pigmentos, mostra ainda turvamento e branqueamento maior para um efeito de foco macio maior, demonstrando uma capacidade forte para ocultar imperfeições proeminentes na pele, tais como espinhas. Tanto as películas Ex. 12b quanto Ex. 12c são de longa duração. Todos de Ex. 12a, 12b e 12c mostram melhores resultados na ocultação e obscurecimento de imperfeições na pele, enquanto está tendo duração mais longa, do que aquela das formulações comerciais comparativas.

[172] Os resultados na Tabela 12 demonstram que sem pigmento, as películas têm um efeito de foco macio e são de longa duração com uma capacidade de obscurecer imperfeições na pele e com pigmento, as películas têm uma capacidade forte de ocultar imperfeições na pele enquanto permanece em longa duração.

## REIVINDICAÇÕES

1. Composição de enrijecimento da pele, caracterizada pelo fato de que compreende:

a. pelo menos um elastômero termoplástico compreendendo pelo menos um copolímero;

b. pelo menos um polímero adesivo compreendendo pelo menos um polímero amorfó, cristalino ou semicristalino; e

c. pelo menos uma carga, e

d. pelo menos um elastômero de silicone compreendendo pelo menos um polímero cruzado de silicone dispersado em óleo, em que o pelo menos um polímero cruzado de silicone é escolhido de polímeros cruzados de dimeticona,

em que o pelo menos um elastômero de silicone está presente em uma quantidade que varia de 1% a 10% em peso, com relação ao peso da composição,

em que o pelo menos um elastômero termoplástico tem pelo menos duas temperaturas de transição vítreas ( $T_g$ ).

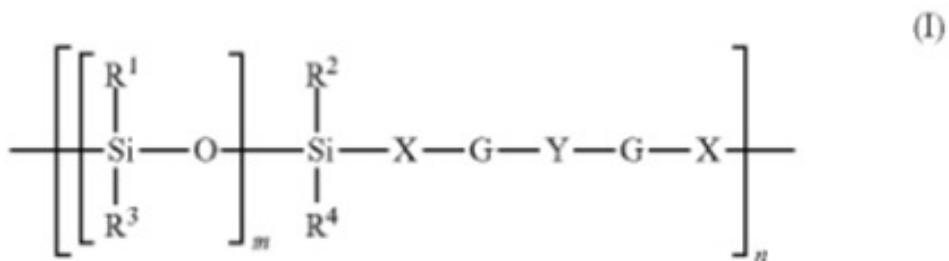
2. Composição de enrijecimento da pele de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o pelo menos um elastômero termoplástico tem uma primeira  $T_g$  abaixo de 0°C e uma segunda  $T_g$  maior do que 25°C.

3. Composição de enrijecimento da pele de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que o pelo menos um elastômero termoplástico é escolhido de copolímeros dibloco, tribloco, multiblocos, radial e estrela.

4. Composição de enrijecimento da pele de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o pelo menos um elastômero termoplástico tem uma primeira  $T_g$  maior do que 40°C, e uma segunda  $T_g$  menor do que -50°C.

5. Composição de enrijecimento da pele de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo fato de que o pelo menos um elastômero termoplástico é escolhido de copolímeros de bloco semicristalinos.

6. Película de enrijecimento da pele de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de que os copolímeros de bloco semicristalinos compreendem pelo menos uma porção que corresponde à fórmula (I) e/ou pelo menos uma porção que corresponde à fórmula (II):



em que:

1) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> e R<sup>4</sup>, que podem ser idênticos ou diferentes, representam um grupo escolhido de: (a) grupos com base em hidrocarboneto C<sub>1</sub> a C<sub>40</sub> linear, ramificado ou cíclico, saturado ou insaturado, possivelmente contendo em sua cadeia um ou mais átomos de oxigênio, enxofre e/ou nitrogênio e, possivelmente, sendo parcial ou totalmente substituído com átomos de flúor, (b) grupo arila C<sub>6</sub> a C<sub>10</sub>, opcionalmente substituído por um ou mais grupos alquila C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, (c) cadeias de poliorganossiloxano contendo possivelmente um ou mais átomos de oxigênio, enxofre e/ou nitrogênio;

2) X, que podem ser idênticos ou diferentes, representa um grupo alquilenodiila C<sub>1</sub> a C<sub>30</sub> linear ou ramificado, contendo possivelmente em sua cadeia um ou mais átomos de oxigênio e/ou nitrogênio;

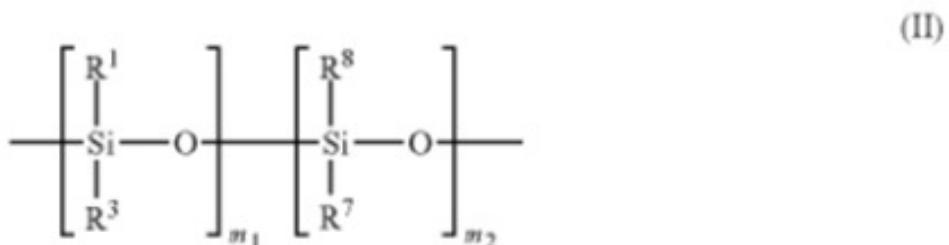
3) Y é um grupo alquíleno, aríleno, cicloalquíleno, alquilaríleno ou arilalquíleno saturado ou insaturado, C<sub>1</sub> a C<sub>50</sub> linear ou ramificado bivalente, compreendendo opcionalmente um ou mais átomos de oxigênio, enxofre e/ou nitrogênio e/ou opcionalmente substituído com um dos seguintes átomos ou grupos de átomos: flúor, hidroxila, cicloalquila C<sub>3</sub> a C<sub>8</sub>, alquila C<sub>1</sub> a C<sub>40</sub>, arila C<sub>5</sub> a C<sub>10</sub>, fenila opcionalmente substituído por um a três

alquila C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub>, hidroxialquila C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub> e grupos aminoalquila C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>;

4) G, que podem ser idêntico ou diferente, representa um grupo escolhido de grupos éster, amida, sulfonamida, carbamato, tiocarbamato, ureia, tioureia e combinações destes;

5) m é um número inteiro que varia de 1 a 1.000, preferivelmente de 1 a 700 e mais preferivelmente de 6 a 200 e

6) n é um número inteiro que varia de 2 a 500 e preferivelmente de 2 a 200;



em que:

R<sup>1</sup> e R, que podem ser idênticos ou diferentes, são como definidos acima para a fórmula (I),

R<sup>7</sup> representa um grupo como definido acima para R<sup>1</sup> e R<sup>3</sup> ou representa um grupo da fórmula -X-G-R<sup>9</sup> em que X e G são como definidos acima para a fórmula (I) e R<sup>9</sup> representa um átomo de hidrogênio ou um grupo com base em hidrocarboneto C<sub>1</sub> a C<sub>50</sub> linear, ramificado ou cíclico, saturado ou insaturado compreendendo opcionalmente em sua cadeia um ou mais átomos escolhidos de O, S e N, opcionalmente substituído por um ou mais átomos de flúor e/ou um ou mais grupos hidroxila ou um grupo fenila opcionalmente substituído por um ou mais grupos alquila C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>,

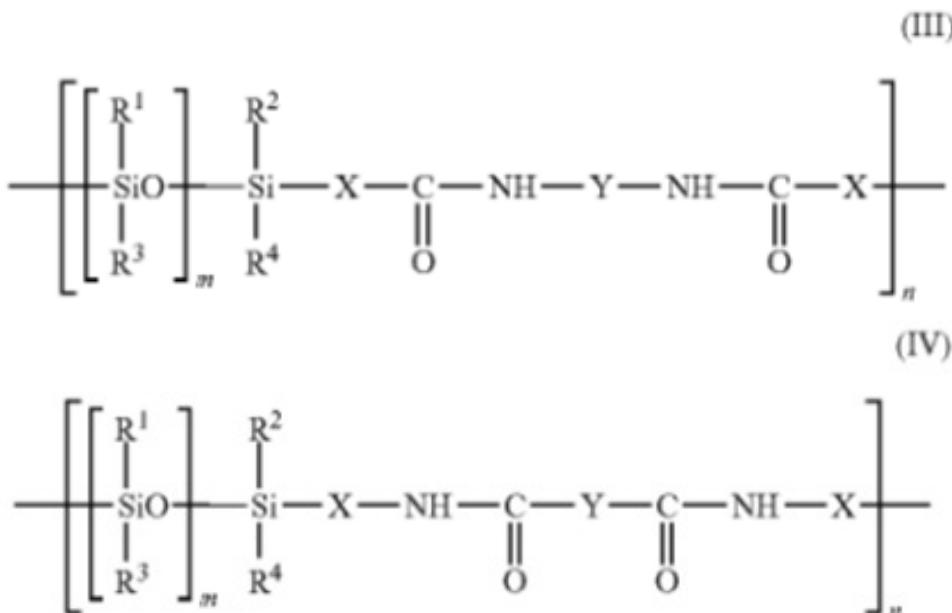
R<sup>8</sup> representa um grupo da fórmula -X-G-R<sup>9</sup> em que X, G e R<sup>9</sup> são como definidos acima,

m<sub>1</sub> é um número inteiro que varia de 1 a 998 e

m<sub>2</sub> é um número inteiro que varia de 2 a 500.

7. Película de enrijecimento da pele de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de que os copolímeros de bloco

semicristalinos compreendem pelo menos uma porção que corresponde à fórmula (III) e/ou pelo menos uma porção que corresponde à fórmula (IV):



em que:

- (a)  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ , e  $\text{R}^4$  são os mesmos ou diferentes e podem ser selecionados do grupo que consiste de metila, etila, propila, isopropila, uma cadeia de siloxano e fenila;
- (b) X é um alquíleno de cadeia reta ou ramificada tendo de 1 a 30 carbonos;
- (c) Y é selecionado do grupo que consiste de alquilenos de cadeia linear ou ramificada tendo de 1 a 40 carbonos;
- (d) m é um número entre 1 e 700 e
- (e) n é um número entre 1 e 500.

8. Composição de enrijecimento da pele de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o pelo menos um polímero adesivo tem uma  $T_g$  maior do que 25°C.

9. Composição de enrijecimento da pele de acordo com a reivindicação 8, caracterizada pelo fato de que o pelo menos um polímero adesivo é escolhido de polímeros de hidrocarboneto alifáticos ou cicloalifáticos selecionados de resinas de hidrocarboneto alifático ou

cicloalifático, opcionalmente escolhido de resinas de hidrocarboneto alifático, resinas modificadas aromáticas de hidrocarboneto alifático, resinas de policiclopentadieno hidrogenado, resinas de policiclopentadieno, resinas de goma, ésteres de resina de goma, resinas de madeira, ésteres de resina de madeira, resinas de óleo de madeira, ésteres de resina de óleo de madeira, politerpenos, politerpenos modificados aromáticos, fenólicos de terpeno, resinas modificadas aromáticas de policiclopentadieno hidrogenado, resina alifática hidrogenada, resinas aromáticas alifáticas hidrogenadas, terpenos hidrogenados e terpenos modificados, ácidos de rosina hidrogenados, ésteres de rosina hidrogenados, poliisopreno, poliisopreno parcial ou totalmente hidrogenado, polibutenodieno, polibutenodieno parcial ou totalmente hidrogenado e copolímeros de estireno/metil estireno/indeno hidrogenado.

10. Composição de enrijecimento da pele de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o polímero adesivo tem uma  $T_g$  menor do que 25°C.

11. Composição de enrijecimento da pele de acordo com a reivindicação 10, caracterizada pelo fato de que o pelo menos um polímero adesivo é escolhido de poliácidos hiper-ramificados, opcionalmente compreendendo pelo menos dois grupos carboxila, preferencialmente de 50 a 250 grupos carboxila.

12. Composição de enrijecimento da pele de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que os poliácidos hiper-ramificados têm um peso molecular (Mw) que varia de 500 a 25.000, uma viscosidade a 210°F (98,89°C) que varia de 0,01 Pas a 10 Pas, e/ou um ácido que varia de 20 a 400 mg/KOH.

13. Composição de enrijecimento da pele de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o pelo menos um polímero adesivo é escolhido de formadores de película tipo acrílico, opcionalmente de copolímeros contendo pelo menos um monômero apolar, pelo menos um

monômero olefinicamente insaturado e pelo menos um monômero vinilicamente funcionalizado.

14. Composição de enrijecimento da pele de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a pelo menos uma carga é escolhida de cargas tendo um tamanho de partícula maior do que 100 nm e/ou uma área de superfície específica maior do que 200 m<sup>2</sup>/g.

15. Composição de enrijecimento da pele de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a pelo menos uma carga é escolhida de partículas de sílica, opcionalmente de partículas de aerogel de sílica hidrofóbica, mais preferencialmente de partículas de aerogel de superfície de sílica hidrofóbica modificada com grupos trimetilsilila.

16. Composição de enrijecimento da pele de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que ainda compreende pelo menos um solvente escolhido de solventes tendo uma pressão de vapor em temperatura ambiente (25°C) maior do que 1000 Pa, preferencialmente de solventes orgânicos voláteis, mais preferencialmente de óleos com base em hidrocarbonetos voláteis e óleos de silicone voláteis, mais preferencialmente de alcanos C<sub>8</sub> a C<sub>16</sub> ramificados, isoalcanos C<sub>8</sub> a C<sub>16</sub>, isododecano, isodecano, iso-hexadecano, octametiltetrassiloxano, decametilciclo-pentassiloxano, dodecametilciclo-hexasiloxano, heptametilo ctiltrissiloxano, hexametildissiloxano, decametiltetrassiloxano, dodecametil pentassiloxano e misturas destes.

17. Composição de enrijecimento da pele de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que ainda compreende pelo menos um componente adicional escolhido de elastômeros de silicone, umectantes, água e corantes.

18. Composição de enrijecimento da pele de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o pelo menos um elastômero termoplástico, pelo menos um polímero adesivo e pelo menos uma carga

estão presentes em uma quantidade combinada maior do que 10%, preferencialmente maior do que 15%, mais preferencialmente maior do que 20% em peso, com relação ao peso da composição.

19. Composição de enrijecimento da pele de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a razão de elastômero termoplástico:polímero adesivo está na faixa de 1:10 a 10:1, preferencialmente de 1:5 a 5:1, mais preferencialmente de 1:1 a 8:1.

20. Composição de enrijecimento da pele de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a composição tem uma consistência  $G^*$  maior do que 100 Pa (em 10% de força) e um ângulo de fase abaixo de 45°.

21. Película de enrijecimento da pele formada a partir da composição como definida em qualquer uma das reivindicações de 1 a 20, caracterizada pelo fato de que a película tem um Módulo de Young maior do que 500 kPa, preferencialmente maior do que 1000 kPa, mais preferencialmente maior do que 5000 kPa.

22. Método para melhorar a aparência da pele, caracterizado pelo fato de que o dito método compreende formar uma película na pele pela aplicação da composição como definida em qualquer uma das reivindicações de 1 a 20 à pele,

em que o Módulo de Young da película formada na pele é maior do que 500 kPa.

23. Método de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo fato de que o Módulo de Young da película é maior do que 1000 kPa, preferencialmente maior do que 5000 kPa.