



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0617963-0 A2**

(22) Data de Depósito: 02/10/2006
(43) Data da Publicação: 09/08/2011
(RPI 2118)



(51) *Int.Cl.:*
A61K 8/25 2006.01
A61K 8/89 2006.01
A61Q 3/00 2006.01

(54) Título: **MÉTODOS PARA A MAQUILAGEM E/OU O CUIDADO DAS UNHAS, ARTIGOS PARA A MAQUILAGEM E/OU O CUIDADO DAS UNHAS E KIT PARA A MAQUILAGEM E/OU O CUIDADO DAS UNHAS**

(30) Prioridade Unionista: 03/10/2005 US 60/722.415

(73) Titular(es): L'OREAL

(72) Inventor(es): Xavier Blin

(74) Procurador(es): Carolina Nakata

(86) Pedido Internacional: PCT IB2006003863 de 02/10/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/039832 de 12/04/2007

(57) Resumo: MÉTODOS PARA A MAQUILAGEM E/OU O CUIDADO DAS UNHAS, ARTIGOS PARA A MAQUILAGEM E/OU O CUIDADO DAS UNHAS E KIT PARA A MAQUILAGEM E/OU O CUIDADO DAS UNHAS A presente invenção refere-se a um método para a maquilagem e/ou o cuidado das unhas que compreende colar na unha, por meio de adesivo, uma folha flexível que compreende pelo menos uma camada de pelo menos uma substância orgânica e/ou inorgânica, sendo que a substância orgânica ou inorgânica e/ou o adesivo contém pelo menos um composto de silicone, e a referida folha possui uma espessura de 1 μm a 2 μm . A presente invenção trata também de um kit para a maquilagem e/ou o cuidado das unhas, bem como de um artigo para a maquilagem e/ou o cuidado das unhas.

**“MÉTODOS PARA A MAQUILAGEM E/OU O CUIDADO DAS UNHAS,
ARTIGOS PARA A MAQUILAGEM E/OU O CUIDADO DAS UNHAS E KIT
PARA A MAQUILAGEM E/OU O CUIDADO DAS UNHAS”**

CAMPO DA INVENÇÃO

5 A presente invenção trata de um método de maquilagem e/ou cuidado das unhas ou das unhas postiças.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Em geral, a maquilagem das unhas ou das unhas postiças é restrita pelo fato de ser demorada. Assim, o usuário do esmalte de unhas aplica
10 várias camadas de esmalte, que precisam secar. Após 3 a 5 dias, o esmalte descasca e o brilho desaparece – o usuário do esmalte precisa removê-lo e maquilar as unhas novamente.

Conseqüentemente, foram desenvolvidos esforços para oferecer composições de maquilagem para as unhas ou unhas postiças que sejam
15 duradouras, foram propostas composições de esmalte de unhas na forma de um kit de duas composições de esmalte de unhas líquidas. Entretanto, o esmalte ainda não é duradouro, e a aplicação de várias camadas ainda é um fato limitador.

Além disso, quando o esmalte de unhas é colorido, sua aplicação
20 é difícil e demora muito tempo, devido ao risco de espalhar o esmalte no contorno da unha, e retocar o esmalte com um solvente é difícil porque dissolve as áreas que estão corretamente maquiladas bem com as áreas que precisam ser corrigidas.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

25 A presente invenção visa propor de fato um método para a maquilagem e/ou o cuidado das unhas, ou unhas postiças, que possa superar os inconvenientes mencionados acima, ou seja, que seja duradouro nas unhas, e que possa ser aplicado rápida e facilmente.

Mais precisamente, a presente invenção trata de um método para a maquiagem e/ou o cuidado das unhas que compreende colar na unha, usando um adesivo, uma folha flexível compreendendo pelo menos uma camada de pelo menos uma substância orgânica e/ou inorgânica, em que a substância orgânica e/ou inorgânica, e/ou o adesivo, compreende pelo menos um composto de silicone, e a referida folha possui uma espessura que varia de 1 μ m a 2 mm e, de preferência, no intervalo de 1 μ m a 1,5 mm, e mais preferencialmente, de 10 μ m a 1 mm.

Por espessura, entende-se de acordo com a presente invenção, a espessura antes da aplicação na unha da totalidade da estrutura inseparável de uma ou mais camadas que compreendem a substância orgânica e/ou inorgânica.

Assim, se a folha flexível for auto-adesiva, a "espessura" indica a espessura da folha incluindo a espessura do adesivo.

Inversamente, nenhuma estrutura fixada à folha de modo destacável, em particular um filme protetor em cada face da folha, em particular um filme de silicone no lado adesivo da folha, é contada na medida da espessura. Por substância orgânica e/ou inorgânica, deve-se entender uma substância orgânica tal como um polímero, ou uma substância híbrida ou mista orgânica/inorgânica.

O método de acordo com a presente invenção permite obter um filme depositado nas unhas que é duradouro e, em particular, devido à presença do composto de silicone, possui boa resistência à abrasão e boa resistência à água.

De acordo com um modo particular de realização, a presente invenção trata de um método para a maquiagem e/ou o cuidado das unhas que compreende colar na unha, por meio de um adesivo, uma folha flexível que compreende pelo menos uma camada de pelo menos uma substância orgânica e/ou inorgânica, em que a substância orgânica e/ou inorgânica e o adesivo

contém, cada um, pelo menos um composto de silicone.

De acordo com um modo de realização, a folha flexível compreende uma primeira face destinada a ficar em contato com a unha, e uma segunda face oposta à primeira, sendo que o adesivo está disposto sobre a primeira face da folha, de tal modo que ela seja adesiva. Essa realização
5 será designada pelo termo "folha adesiva" a seguir na presente descrição. Deve-se notar que, no caso da folha flexível ser adesiva, a "espessura da folha" significa a espessura da folha mais o adesivo. Nos casos apresentados a seguir, em que a folha e o adesivo serão aplicados separadamente, a
10 "espessura da folha" significa a espessura da folha sozinha.

De acordo com outro modo de realização, o método compreende:

- a. aplicar, na unha, pelo menos uma camada de uma composição líquida ou sólida que contém o referido adesivo; e
- b. aplicar, sobre a camada que contém o adesivo, uma face da
15 referida folha de modo a colá-la na unha.

De acordo com outra variante, o método de acordo com a presente invenção se caracteriza pelo fato da folha compreender uma primeira face destinada a ser colocada em contato com a unha, e uma segunda face oposta à primeira, método esse que compreende:

- a. revestir a referida primeira face da folha com uma composição
20 líquida ou sólida que contém o referido adesivo; e
- b. colocar a primeira face assim revestida em contato com a unha, de modo a colar a referida folha na unha.

Nos casos em que a composição que contém o adesivo é sólida,
25 ela pode, por exemplo, estar na forma de um filme, cujas duas faces estão revestidas com adesivo.

De acordo com um segundo aspecto, a presente invenção também trata de um artigo para maquilagem e/ou cuidado das unhas que compreende uma

folha flexível com pelo menos uma camada de pelo menos uma substância orgânica e/ou inorgânica, em que a referida folha possui uma primeira face adesiva que possui um adesivo, destinada a ser colocada em contato com a unha, e uma segunda face oposta à primeira, sendo que a substância orgânica e/ou inorgânica e/ou o adesivo contém pelo menos um composto de silicone, e a referida folha flexível possui uma espessura de 1 μ m a 1 mm.

A presente invenção também trata de um artigo para maquilagem e/ou o cuidado das unhas que compreende uma folha flexível com pelo menos uma camada de pelo menos uma substância orgânica e/ou inorgânica, sendo que a referida folha compreende uma primeira face adesiva que possui um adesivo, destinada a ser colocada em contato com a unha, e uma segunda face oposta à primeira, em que a substância orgânica e/ou inorgânica e o adesivo contém, cada um, pelo menos um composto de silicone.

Em particular, o artigo pode ainda ter um filme protetor em contato com a primeira face de uma folha flexível, que deve ser removida antes de colocar o artigo na unha. De preferência, a face do filme protetor em contato com a primeira face de uma folha é revestido com uma substância não-aderente, em particular siliconizada.

De acordo com um modo particular de realização, o artigo de acordo com a presente invenção é recoberto em ambas as faces com um filme removível, idêntico ou diferente.

De acordo com um terceiro aspecto, a presente invenção trata de um kit para a maquilagem e/ou o cuidado das unhas que compreende:

a. uma folha flexível com pelo menos uma camada de pelo menos uma substância orgânica e/ou inorgânica, em que a mencionada folha flexível possui uma primeira face destinada a ser colocada em contato com a unha, e uma segunda face oposta à primeira, sendo que a referida folha possui uma espessura de 1 μ m a 2 mm,

b. uma composição adesiva que contém pelo menos um adesivo, sendo que o adesivo e/ou a substância orgânica e/ou inorgânica contém pelo menos um composto de silicone.

De acordo com um modo de realização, o kit de maquiagem de acordo com a presente invenção compreende a folha flexível e a composição adesiva embalados separadamente.

A folha flexível ou o artigo, e em particular o excedente, pode ser pré-cortado ou cortado antes ou depois de sua aplicação, de acordo com o tamanho e forma desejados, com tesouras pequenas, cortadores de unhas ou por raspagem do filme.

De acordo com um modo de realização, uma camada adicional de uma composição líquida, tal como um esmalte de unhas convencional, que compreende um polímero filmogênio e um solvente orgânico, ou camada superior (*top coat*), é aplicado sobre a folha flexível, a fim de melhorar o brilho desta última.

Por "flexível", entende-se capaz de se deformar de forma não elástica a fim de se adaptar ao perfil mais ou menos convexo de unha.

Vantajosamente, a folha flexível é capaz de desenvolver deformações mecânicas do tipo tração, de modo a se adaptar à superfície da unha. Essa deformabilidade é caracterizada, em particular, pelo parâmetro de tensão de ruptura ϵ_b , discutido mais adiante.

De acordo com uma realização preferida, a folha flexível é removível. Por "removível", entende-se que ela pode ser removida quando é colocada em contato com solventes convencionais, que podem dissolver, pelo menos parcialmente, a referida substância orgânica e/ou inorgânica e o adesivo. Como exemplos, podem-se citar, em particular, os solventes orgânicos polares tais como acetona, éster e/ou álcool de cadeia curta. Na verdade, em contato com um solvente apropriado, a folha flexível é capaz de

inchar, e esse inchaço auxilia sua remoção da superfície de uma unha ou de uma unha postiça.

Ele dura também por um período de tempo significativamente longo, em particular, vários dias, de preferência, uma semana. A unha é assim
 5 dotada de um filme que é resistente à água, aos atritos e aos impactos, e que não apresenta desgaste ou descascamento significativo durante esse período.

De acordo com um modo de realização, a folha flexível de acordo com a presente invenção pode ter várias formas tais como estrela, quadrado, círculo, etc.

10 De acordo com mais um aspecto, a presente invenção trata de um artigo para maquilagem e/ou o cuidado das unhas, bem como um método para a maquilagem e/ou o cuidado das unhas que compreende aplicar, nas unhas, um artigo que compreende uma folha flexível com pelo menos uma camada de pelo menos uma substância orgânica e/ou inorgânica, sendo que a referida
 15 folha possui uma primeira face adesiva com um adesivo, destinada a ser colocada em contato com a unha, e uma segunda face oposta à primeira, em que a substância orgânica e/ou inorgânica e/ou o adesivo contêm pelo menos um composto de silicone escolhido entre:

- as resinas de silicone sensíveis à pressão, obtidas pela reação
 20 de uma resina de silicone com grupos reativos terminais SiOH e de um polímero poliorganossiloxano fluido com uma viscosidade de 1.000 a 200.000 cSt que portam grupos reativos terminais SiOH,

- as resinas de fenilsilicone com grupos silanóis livres,

- os chamados silicones elastoméricos reativos com "vulcanização à
 25 temperatura ambiente" com propriedades adesivas e/ou filmogênicas tais como:

- os fluidos ou gomas de silicone que possuem grupos alcoxissilano, acetoxissilano(ou silanol) para a condensação / reticulação *in situ* na presença de água e, eventualmente, de um catalisador,

- os fluidos ou gomas de silicone que possuem grupos SiH, designados "A", misturados com silicones que apresentam grupos insaturados $\text{CH}=\text{CH}_2$, designados "B", em que os grupos A reagem (reticulação) com B no substrato por hidrossililação com um catalisador de platina ou estanho, e suas misturas.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

COMPOSTO DE SILICONE

O composto de silicone pode ser escolhido entre compostos de silicone filmogênicos, substâncias de silicone que apresentam propriedades adesivas, e suas misturas.

Entre os compostos de silicone mencionados a seguir, alguns podem apresentar ao mesmo tempo propriedades filmogênicas e propriedades adesivas, por exemplo, de acordo sua proporção de silicone ou dependendo do fato de serem usados misturados com um aditivo particular. De acordo com a presente invenção, é possível variar as propriedades filmogênicas ou as propriedades adesivas de tais compostos para o uso desejado, tal como, em particular, para os chamados silicones elastoméricos reativos com "vulcanização à temperatura ambiente" descritos nas seções I/ F/ e 11/ A/ 4 a seguir.

O composto de silicone pode estar presente na folha flexível e/ou no adesivo em um teor de 5 a 100% em peso, de preferência, de 10 a 80% em peso, mais preferencialmente, de 15 a 50% em peso, e mais preferencialmente ainda, de 20 a 40% em peso em relação ao peso total da camada que o contém ou do adesivo.

I/ COMPOSTOS DE SILICONE FILMOGÊNICOS

Esses compostos filmogênicos podem ser polímeros ou resinas filmogênicos. Por composto "filmogênio", entende-se um composto que é capaz formar, por si mesmo ou na presença de um auxiliar de filmificação, um filme contínuo macroscopicamente sobre um substrato, por exemplo, substâncias

queratínicas ou uma folha de polímero (PET, nylon, poliolefina, celulose etc.).

Esses compostos filmogênicos podem ser polímeros ou resinas filmogênicos e podem ser escolhidos entre:

A/ RESINAS DE SILICONE

5 Essas resinas são polímeros de organossiloxanos reticulados. A classe de resinas de silicone é conhecida pelo nome de “MDTQ”, e a resina é descrita de acordo com as diversas unidades monoméricas siloxano que ela compreende, sendo que cada uma das letras “MDTQ” caracteriza um tipo de unidade. A letra M representa a unidade
10 monofuncional de fórmula $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$, e o átomo de silício está ligado a um único átomo de oxigênio no polímero que compreende essa unidade. A letra D significa uma unidade bifuncional $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ na qual o átomo de silício está ligado a dois átomos de oxigênio. A letra T representa uma unidade trifuncional de fórmula $(\text{CH}_3)\text{SiO}_{3/2}$. Nas unidades M, D e T
15 definidas acima, pelo menos um dos grupos metila pode ser substituído por um grupo R diferente do grupo metila, tal como um radical hidrocarbonado (em particular alquila) com 2 a 10 átomos de carbono ou um grupo fenila ou um grupo hidroxila. Finalmente, a letra Q significa uma unidade tetrafuncional $\text{SiO}_{4/2}$ em que o átomo de silício está ligado com quatro
20 átomos de oxigênio que estão por sua vez ligados ao resto do polímero.

Várias resinas com diferentes propriedades podem ser obtidas a partir dessas diversas unidades, e as propriedades desses polímeros varia de acordo com o tipo de monômeros (ou unidades), o tipo e número dos radicais substituídos, o comprimento da cadeia polimérica, o grau de ramificação e o
25 tamanho das cadeias pendentes.

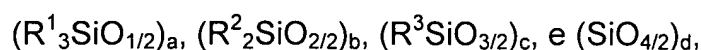
Como exemplos dessas resinas de silicone, podem-se citar:

a) As resinas de poliaquilsilsesquioxano que são resinas que compreendem essencialmente unidades T e MT e, de preferência, que contêm

unidades "D". Pode-se citar, por exemplo, as resinas de polimetilsesquioxano, as resinas de fenilpropilsesquioxano, tais como as que são comercializadas pela Wacker sob a referência Belsil SPR 45 VP que pode fornecer filmes brilhantes, que podem ser obtidos após dissolução em um solvente volátil tal como acetato de butila ou acetato de etila,

b) As resinas mistas que compreendem uma combinação de unidades M, T e Q, e que podem eventualmente conter unidades D. Essas resinas estão descritas, por exemplo, no documento US 2005/0186166, cujos conteúdos estão incorporados ao presente pedido por referência.

Pode-se também citar as resinas de propilsiloxano MQ-T que contêm unidades:



em que R1, R2 e R3 representam, independentemente, um grupo escolhido entre um grupo alquila que possui de 1 a 8 átomos de carbono, um grupo arila, um grupo carbinol, um grupo amino, e

a é um número no intervalo de 0,05 a 0,5,

b é um número no intervalo de 0 a 0,3,

c é um número maior do que 0

d é um número no intervalo de 0,05 a 0,6

com pelo menos 40% dos grupos R3 representando um grupo propila,

tal como descrito no documento WO 05/075542, cujos conteúdos estão incorporados ao presente pedido por referência.

c) Pode-se também citar as resinas de fenilsilicone que contêm grupos silanóis livres, por exemplo, os que são comercializados com a referência DC 217 Flake Resina. Esse polímero pode fornecer filmes brilhantes, que podem ser obtidos após dissolução em um solvente volátil tais como acetato de butila ou acetato de etila.

B/ POLÍMEROS OBTIDOS POR UNIÃO SUPRAMOLECULAR

Por polímero supramolecular, designa-se uma cadeia ou rede polimérica formada pela união de um polímero com pelo menos outro polímero, sendo que cada junção contém pelo menos um par de grupos combinados
5 unidos. Por par de grupos combinados unidos, designam-se, de acordo com a presente invenção, dois grupos unidos que pertencem, cada um, a um polímero de acordo com a presente invenção, e que possui pelo menos três ligações H. Pode-se citar, por exemplo, os polímeros descritos no pedido WO 02/098377, cujos conteúdos estão incorporados ao presente pedido por referência. Esses
10 polímeros supramoleculares podem ser resinas e/ou polímeros de silicone (reticulados ou não), polímeros híbridos vinil/silicone ou acrílico/silicone, ou condensados de silicone.

C/ POLÍMEROS DE SILICONE RETICULADOS E POLÍMEROS HÍBRIDOS DE SILICONE/ORGÂNICOS (RETICULADOS OU NÃO RETICULADOS) OBTIDOS PELA **TECNOLOGIA SOL GEL**

Os polímeros obtidos por esse método estão descritos, por exemplo, no pedido WO 98/44906, cujos conteúdos estão incorporados ao presente pedido por referência. Esses polímeros podem ser polímeros híbridos vinil/silicone ou acrílico/silicone, ou policondensados de silicone.

D/ POLÍMEROS HÍBRIDOS DE SILICONE/ORGÂNICOS

Além dos polímeros híbridos silicone/orgânicos obtidos especificamente por tecnologia sol gel ou por união supramolecular, podem-se citar:

1) Os copolímeros de silicone enxertados acrílicos e vinílicos ou
25 os copolímeros em bloco acrílico/silicone que compreendem pelo menos 3 blocos tais como:

a) os polímeros de silicone enxertados acrílicos lipossolúveis, por exemplo, os polímeros SA 70 da 3M, os copolímeros polidimetilsiloxano

enxertados alquilmetacrilato tais como KP 545 e 550 da Shin Etsu, ou os polímeros de silicone acrílicos enxertados tais como VS 70 e VS 80 da 3M,

b) os polímeros vinílicos que possuem pelo menos uma unidade derivada de um dendrímero carbossiloxano, de preferência na forma de enxertos; esses polímeros estão descritos, por exemplo, nos documentos EP0963751 ou WO03/045337, cujos conteúdos estão incorporados ao presente pedido por referência,

c) as dispersões de partículas de polímeros acrílicos e vinílicos em um óleo ou um solvente orgânico e em particular:

10 - as partículas de polímeros acrílicos, em dispersão em uma fase oleosa líquida, e estabilizadas na superfície com um estabilizador, escolhidos entre os polímeros de silicone enxertados com uma cadeia hidrocarbonada, tais como descritos no documento EP0749746,

15 - partículas de polímero de um polímero de silicone enxertado etilênico, de preferência um polímero de silicone enxertado acrílico, dispersado em uma fase oleosa líquida, e o polímero etilênico está vantajosamente dispersado na ausência de um estabilizador de superfície adicional das partículas tais como descrito em particular no documento EP 1428843,

20 d) as dispersões aquosas de partículas de polímeros híbridos de silicone/acrílico com co-reticulação entre o poliácrlato e o silicone tais como os fabricados pela Dainippon Ink & Chemical e descritos no documento "Aqueous dispersion of polysiloxane/acrylic híbridos resinas for coatings", KUDO, in Chemical e polímero silicones in coatings - Conf Barcelona, Paper 31, páginas 1-8, e suas misturas.

25 2) Os policondensados de silicones tais como:

a) os policondensados de silicone/poliuretano, silicone/poliuretano/uréia, silicone/poliuréia poliuretano, poliuretano/uréia e os polímeros de poliuréia com silicone em blocos, por exemplo:

- as dispersões aquosas (ou látices) de polímeros multiblocos poliuretano/silicone que portam grupos iônicos ou ionizáveis, tal como descrito, por exemplo, nos documentos EP 0751162 e EP 0782881

5 - os elastômeros de silicone/poliuretano em bloco, de preferência solúvel em etanol ou em outro solvente polar, por exemplo, os descritos no documento WO 2003/014194 e comercializados pela Wacker com a referência Geniomer, e suas misturas.

10 b) As poliamidas que contêm silicone do tipo poliorganossiloxano, por exemplo as descritas nos documentos US-A-5 874 069, US-A-5,919,441, US-A-6,051,216 e US-A-5,981,680. Pode-se citar, por exemplo, a poliamida/polidimetilsiloxano comercializada com a referência DC 2-8179 pela Dow Corning.

15 3) Os polissacarídeos, em particular os derivados de celulose tais como os ésteres de celulose, os éteres de celulose, de preferência solúveis em meios orgânicos e insolúveis em água, nitrocelulose, e os referidos compostos possuem seqüências ou enxertos de silicone,

e suas misturas.

E/ OS DENDRÍMEROS DE SILICONES TAIS COMO

20 a) os dendrímeros de silicone ou os silicones hiper-ramificados com grupos terminais funcionais (por exemplo, alcoxissilano ou Grupos SiH) capazes de co-reticulação com poliacrílicos que portam funções co-reativas,

25 b) as partículas híbridas do tipo núcleo-cobertura que compreendem um núcleo inorgânico e uma capa de silicone e eventualmente que possui funções quimicamente reativas capazes de reagir entre si ou com um composto diferente, por exemplo outro composto de silicone.

e suas misturas.

F/ Os CHAMADOS SILICONES ELASTOMÉRICOS REATIVOS COM “VULCANIZAÇÃO À TEMPERATURA AMBIENTE” COM PROPRIEDADES FILMOGÊNIAS POR EXEMPLO

- os fluidos ou gomas de silicone que possuem grupos alcoxissilano, acetoxissilano (ou silanol) para condensação / reticulação in situ na presença de água e eventualmente um catalisador (por exemplo, um derivado de titânio),

- os fluidos ou gomas de silicone que possuem Grupos SiH, designados "A", misturados com silicones com grupos insaturados CH=CH₂, designados "B", e os grupos A reagem (reticulação) com B no substrato por hidrossililação com um catalisador de platina ou estanho.

Essa reação de hidrossililação catalisada por platina ocorre:

- apenas por reação do composto A com o composto B (fluido ou goma),

- ou por reação do composto A com uma mistura de B e uma resina de silicone (por exemplo, do tipo MQ ou MT) que possui por sua vez grupos terminais -CH=CH₂ insaturados. A presença ou ausência de resina permite ajustar as propriedades filmogênicas finais do sistema.

- látices de silicone com grupos reativos para reticulação in situ (grupos alcoxissilanos ou SiH/grupos insaturados)

- adesivos de silicone sem solvente, denominados fundidos a quente. Eles se caracterizam pelo estado sólido a temperaturas inferiores a 180°F e possuem viscosidades baixas acima de 180°F. Conseqüentemente, eles podem ser formulados quentes:

- elastômeros de silicone reticulados com peróxidos (temperatura muito elevada).

II/ COMPOSTOS DE SILICONE ADESIVOS

O adesivo utilizado na presente invenção pode conter um ou mais compostos adesivos de silicone, em particular, um ou mais polímeros de

silicone diferentes. Esse adesivo pode estar na forma de uma solução de polímero ou de uma dispersão de partículas de polímero em um solvente. O adesivo pode também estar na forma sólida, sem solvente, e pode ser depositado quente sobre a folha flexível pela tecnologia por fusão a quente.

5 Esse adesivo pode ainda conter um plastificante tal como definido a seguir

Esse adesivo deve apresentar certo poder adesivo definido por suas propriedades viscoelásticas. As propriedades viscoelásticas de uma substância são convencionalmente definidas pelas duas características definidas a seguir:

o módulo elástico que representa o comportamento elástico da substância a uma determinada frequência, e que é convencionalmente designado G' , o módulo de viscosidade que representa o comportamento viscoso da substância a uma determinada frequência e que é convencionalmente designado G'' . Essas quantidades estão definidas em particular no "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology" 3rd edition, D. Satas, chap. 9, p. 155 to 157.

As substâncias adesivas que podem ser utilizadas de acordo com a presente invenção apresentam propriedades viscoelásticas que são medidas a uma temperatura de referência de 35°C, e em certa faixa de frequência. No caso de substâncias adesivas na forma de uma solução ou dispersão de polímero em um solvente volátil (tais como água, um éster de cadeia curta, um álcool de cadeia curta, acetona, um solvente de silicone volátil, um alcano volátil etc.), as propriedades viscoelásticas da substância são medidas em condições em que ela tem um teor de solvente volátil inferior a 30%, e em particular, um teor de solvente volátil inferior a 20%.

25 Em particular, o módulo elástico da substância é medido em três
diferentes frequências:

em baixa frequência, ou seja, a $2 \cdot 10^{-2}$ Hz,

em uma frequência intermediária, ou seja, a 0,2 Hz,

em alta frequência, ou seja, a 2 Hz,

e o módulo de viscosidade é medido a uma frequência de 0,2 Hz.

Essas medidas permitem avaliar a variação do poder adesivo do adesivo ao longo do tempo.

5 Essas propriedades viscoelásticas são medidas em testes dinâmicos sob tensões sinusoidais de baixa amplitude (pequenas tensões) realizados a 35°C numa faixa de frequência de $2 \cdot 10^{-2}$ a 20 Hz em reômetro um tipo "Haake RS50®" sob tensão de torção/cisalhamento, por exemplo em uma geometria cone-plano (por exemplo com um ângulo de cone de 1°).

10 Vantajosamente, o referido adesivo atende às seguintes condições:

$G'(2 \text{ Hz}, 35^\circ\text{C}) \geq 10^3 \text{ Pa}$, e

$G'(35^\circ\text{C}) \leq 10^8 \text{ Pa}$, em particular $G'(35^\circ\text{C}) \leq 10^7 \text{ Pa}$,

$G'(2 \cdot 10^{-2} \text{ Hz}, 35^\circ\text{C}) \leq 3 \cdot 10^5 \text{ Pa}$,

15 em que:

$G'(2 \text{ Hz}, 35^\circ\text{C})$ é o módulo de cisalhamento do referido adesivo, medido a uma frequência de 2 Hz e temperatura de 35°C,

$G'(35^\circ\text{C})$ é o módulo de cisalhamento do referido adesivo, medido a uma temperatura de 35°C, para qualquer frequência entre $2 \cdot 10^{-2}$ and 2 Hz,

20 $G'(2 \cdot 10^{-2} \text{ Hz}, 35^\circ\text{C})$ é o módulo de cisalhamento do referido adesivo, medido a uma frequência de $2 \cdot 10^{-2}$ Hz e a uma temperatura de 35°C.

Em um modo particular de realização da presente invenção, o adesivo atende também à seguinte condição:

- $G''/G' (0,2 \text{ Hz}, 35^\circ\text{C}) \geq 0,35$

25 em que:

$G''(0,2 \text{ Hz}, 35^\circ\text{C})$ é o módulo de viscosidade em cisalhamento do referido adesivo, medido a uma frequência de 0,2 Hz e a temperatura de 35°C,

$G'(0,2 \text{ Hz}, 35^\circ\text{C})$ é o módulo de cisalhamento do referido adesivo,

measured a uma frequência de 0,2 Hz e a temperatura de 35°C.

Em um modo particular de realização da presente invenção, temos:

- $G'(2 \text{ Hz}, 35^\circ\text{C}) \geq 5 \cdot 10^3 \text{ Pa}$, e em particular, $G'(2 \text{ Hz}, 35^\circ\text{C}) \geq 10^4 \text{ Pa}$.

Em outro modo particular de realização da presente invenção, temos:

- $G'(2 \cdot 10^{-2} \text{ Hz}, 35^\circ\text{C}) \leq 5 \cdot 10^4 \text{ Pa}$.

Em particular, as substâncias adesivas de acordo com a presente invenção atendem às quatro condições indicadas a seguir:

- $G'(2 \text{ Hz}, 35^\circ\text{C}) \geq 10^4 \text{ Pa}$ e
- $G'(35^\circ\text{C}) \leq 10^8 \text{ Pa}$, em particular $G'(35^\circ\text{C}) \leq 10^7 \text{ Pa}$,
- $G'(2 \cdot 10^{-2} \text{ Hz}, 35^\circ\text{C}) \leq 5 \cdot 10^4 \text{ Pa}$, e
- $G/G'(0,2 \text{ Hz}, 35^\circ\text{C}) \geq 0,35$.

A/ RESINAS DE SILICONE E ELASTÔMEROS TAIS COMO

1) As resinas de silicone que contêm combinações de unidades MQ e/ou MT, (consultar a seção I/ para a lista) e de unidades D como fração principal, ou resinas que contêm combinações de unidades MQ e/ou MT, misturados com gomas de silicone,

2) Os “Adesivos Sensíveis à Pressão” por exemplo:

- compostos obtidos por reação de uma resina de silicone com grupos terminais reativos livres de SiOH e um polímero de poliorganossiloxano fluido de viscosidade no intervalo de 1000 a 200.000 cSt portando grupos terminais reativos SiOH, descritos por exemplo no documento US 5 162 410 e comercializados pela Dow Corning com o nome BIO PSA®, por exemplo os compostos DC 7- 4200, DC 7-4300, DC 7-4700, DC 7-4400, DC 7-4500 ou DC 7-4600. Essas resinas são, portanto, feitas de unidades D, Q, e M,

- misturas de resinas MQ e de gomas de polidimetilsiloxano, ou misturas de resinas MQ e de poliamidas que contêm silicone do tipo poliorganossiloxano tal como descrito na seção I/, D/ 2) b) acima,

3) Elastômeros de silicone tais como os organopolissiloxanos reticulados por hidrossililação e, em particular, os organopolissiloxanos elastoméricos obtidos por hidrossililação dos polidimetilsiloxanos com grupos laterais e/ou terminais vinila, que contêm de 35 a 45 unidades dimetilsiloxano, por poli metil-hidrogenossiloxano dimetilsiloxanos, que contêm pelo menos duas unidades metil-hidrogenossiloxano e de 25 a 35, e mais preferencialmente ainda, aproximadamente 30 unidades dimetilsiloxano, por exemplo as que são comercializadas com a designação KSG pela Shin Etsu.

Esses elastômeros de silicone reticulados por hidrossililação podem eventualmente portar grupos hidrófilos tais como grupos polioxiálquilenos hidrófilos (em particular grupos polioxietileno ou polioxietileno/polioxipropileno) e/ou grupos glicerol ou grupos poliglicerol,

4) Os chamados silicones elastoméricos reativos com “vulcanização à temperatura ambiente” com propriedades adesivas, por exemplo:

- os fluidos ou gomas de silicone que possuem grupos alcóxissilano, acetóxissilano(ou silanol), para condensação/reticulação in situ na presença de água e eventualmente de um catalisador (por exemplo, um derivado de titânio),

- os fluidos ou gomas de silicone que portam Grupos SiH, designados "A", misturados com silicones com grupos insaturados CH=CH₂, designados "B", com os grupos A que reagem (reticulação) com B no substrato por hidrossililação com um catalisador de platina ou estanho.

Essa reação de hidrossililação com um catalisador de platina pode ocorrer:

- somente por reação de composto A com composto B (fluido ou goma);

- ou por reação de composto A com uma mistura de B e uma resina de silicone (por exemplo, do tipo MQ ou MT) que possui por sua vez grupos terminais reativos insaturados $-\text{CH}=\text{CH}_2$. A presença ou a ausência da resina permite ajustar as propriedades adesivas finais do sistema adesivo.

- látices de silicone com grupos reativos para reticulação *in situ* (alcoxissilanos ou Grupos SiH / grupo insaturado);

- adesivos de silicone livres de solvente, denominados fundidos a quente. Eles se caracterizam por um estado sólido a temperaturas inferiores a 180°F e apresentam baixas viscosidades acima de 180°F . Conseqüentemente, eles podem ser formulados quentes.

- elastômeros de silicone reticulados por peróxidos (temperaturas muito elevadas).

5) Polímeros obtidos por reação sol-gel tal como descrito acima, que possuem uma proporção elevada de polímero de silicone.

B/ Os COPOLÍMEROS HÍBRIDOS ORGÂNICOS / DE SILICONE TAIS COMO:

1) Os copolímeros enxertados de silicone acrílicos e vinílicos dos copolímeros em bloco acrílicos/de silicone que compreendem pelo menos 3 blocos, polímeros esses que possuem uma proporção elevada de silicone.

2) Os poliuretanos que contêm silicone e as poliamidas que contêm silicone com uma proporção elevada de silicone.

3) É também possível escolher um polímero dentre os polímeros filmogênicos citados na seção I/ acima, polímero esse que é modificado para conter uma proporção elevada de silicone para dotá-lo de propriedades adesivas.

De acordo com um modo de realização, a substância orgânica e/ou inorgânica de uma folha flexível contém pelo menos um composto de

silicone de preferência escolhido entre os polímeros filmogênicos de silicone ou as resinas citadas acima.

De acordo com outro modo de realização, o adesivo contém pelo menos um material adesivo de silicone.

5 Vantajosamente, a substância orgânica e/ou inorgânica da folha flexível e o adesivo contêm, cada um, pelo menos um composto de silicone escolhido entre os descritos acima; de preferência, a substância orgânica e/ou inorgânica contém pelo menos um composto de silicone escolhido entre os polímeros ou as resinas de silicone filmogênicos mencionados acima na seção I/
10 e o adesivo contém pelo menos um composto de silicone adesivo tais como os mencionados acima na seção II/.

De acordo com uma realização vantajosa, a presente invenção trata de um método para a maquiagem e/ou o cuidado das unhas que compreende colar na unha, por meio de um adesivo, uma folha flexível que
15 compreende pelo menos uma camada de pelo menos uma substância orgânica e/ou inorgânica, sendo que a substância orgânica e/ou inorgânica e/ou o adesivo contém pelo menos um composto de silicone escolhido entre:

- as resinas de silicone sensíveis à pressão obtidas por reação de uma resina de silicone com grupos reativos terminais SiOH e um polímero
20 poliorganossiloxano fluido de viscosidade no intervalo de 1000 a 200.000 cSt que porta grupos reativos terminais SiOH,

- as resinas de fenilsilicone com grupos silanóis livres,
- os chamados silicones elastoméricos reativos com “vulcanização à temperatura ambiente” com propriedades adesivas e/ou filmogênicas tais
25 como:

- os fluidos ou gomas de silicone que portam grupos alcoxissilano, acetoxissilano(ou silanol) para condensação / reticulação in situ na presença de água e eventualmente um catalisador (por exemplo, um derivado de titânio),

- os fluidos ou gomas de silicone que portam Grupos SiH, designados "A", misturados com silicones com grupos CH=CH₂ insaturados, designados "B", com grupos A reagindo (reticulação) com B no substrato por hidrossililação com um catalisador de platina ou estanho.

5

FOLHA FLEXÍVEL

Vantajosamente, a folha flexível compreende pelo menos uma substância orgânica e/ou inorgânica que é derivada da polimerização/reticulação de uma composição polimerizável/reticulável que contém pelo menos a referida substância orgânica e/ou inorgânica e/ou evaporação da fase solvente orgânica ou aquosa, a partir de uma solução ou dispersão da pelo menos referida substância, de preferência filmogênia, que pode ser escolhida entre os compostos de silicone filmogênicos mencionados acima e/ou polímeros filmogênicos não siliconados que serão descritos mais adiante.

A folha flexível (seja ela adesiva ou não adesiva) utilizada na presente invenção é um filme não-líquido que pode ser caracterizado por um extrato seco elevado. Assim, ela pode ter um teor de matéria seca maior do que 80% e, em particular, maior do que 85% e em especial maior do que 90% em peso em relação a seu peso total. Em outras palavras, a quantidade de solvente volátil é inferior a 20%, em particular inferior a 15% e mais particularmente inferior a 10% em peso em relação ao peso total da folha flexível.

De preferência, o teor de matéria seca, comumente chamada "extrato seco", dos filmes de acordo com a presente invenção, é medido por aquecimento do espécime para teste com radiação infravermelha com comprimento de onda de 2 µm a 3,5 µm. As substâncias contidas nos referidos filmes que possuem uma pressão de vapor elevada evaporam sob a ação dessa radiação. A medida da perda de peso da amostra permite determinar o "extrato seco" do filme. Essas medidas são realizadas com um dessecador a infravermelho comercial LP16 da Mettler. O método está inteiramente descrito

na documentação do equipamento fornecida pela Mettler.

O protocolo de medida é o seguinte:

Aproximadamente 10 g da amostra são colocados em uma placa de metal. Essa placa é colocada no dessecador e aquecida a uma temperatura de 120°C durante uma hora. A massa úmida da amostra, que corresponde à massa inicial, e a massa seca da amostra, que corresponde à massa depois da exposição à radiação, são medidas com uma balança de precisão.

O teor de matéria seca é calculado da seguinte maneira:

Extrato seco = $100 \times (\text{massa seca} / \text{massa úmida})$.

De acordo com uma variante, a folha flexível não está totalmente seca, ou seja, está parcialmente seca. De acordo com a presente invenção, o termo “parcialmente seca” designa o fato da folha flexível obtida após evaporação da fase solvente orgânica ou aquosa, de uma solução ou dispersão de pelo menos uma substância polimérica filmogênica, ou por polimerização/reticulação de uma composição polimerizável/reticulável, não estar totalmente livre de solvente residual. Em particular, ela possui um teor de matéria seca inferior a 80%, em particular inferior a 75% e mais particularmente inferior a 70% em peso em relação a seu peso total. De acordo com um modo particular de realização, a folha flexível, em particular na realização em que ela é adesiva, está em um reservatório, por exemplo, uma bolsa, flexível ou não, que é capaz de conter um produto em condições herméticas. Ele é, em particular, impermeável ao ar e/ou aos solventes. Essa embalagem evita que a referida folha seque completa e prematuramente antes de ser usada.

ABSORÇÃO DE ÁGUA

A folha flexível utilizada na presente invenção pode ser caracterizada no estado seco por uma absorção de água a 25°C inferior a ou igual a 20%, em particular, inferior a ou igual a 16% e, em particular, inferior a 10%.

De acordo com o presente pedido, por "absorção de água" entende-se a porcentagem de água absorvida pelo filme de uma folha flexível após 60 minutos de imersão em água, a 25°C (temperatura ambiente). A absorção de água é medida para peças de aproximadamente 1 cm² cortadas da folha, que são pesadas (medida da massa M1) e depois imersas em água durante 60 minutos; após imersão, remove-se o excesso de água da superfície, e o filme é então pesado (medida da massa M2). A diferença M2 - M1 corresponde à quantidade de água absorvida pelo filme.

A absorção de água é igual a $[(M2 - M1) / M1] \times 100$ e é expressa em porcentagem em peso em relação ao peso do filme.

MÓDULO DE ARMAZENAMENTO E'

Além disso, a folha flexível de acordo com a presente invenção possui vantajosamente um módulo de armazenamento E' superior ou igual a 1 MPa, em particular, no intervalo de 1 MPa a 5000 MPa, em particular, superior ou igual a 5 MPa, em particular, no intervalo de 5 a 1000 MPa, e mais particularmente, superior ou igual a 10 MPa, por exemplo, no intervalo de 10 a 800 MPa a uma temperatura de 30°C e uma frequência de 0,1 Hz.

O módulo de armazenamento é medido por DMTA (Dynamical e Mechanical Temperature Analysis).

Os testes de viscoelasticimetria são realizados com um aparelho DMTA instrument da Polymer TA Instruments (modelo DMA2980), em uma amostra de folha. As amostras são cortadas (por exemplo, com um furador). As amostras possuem tipicamente uma espessura de aproximadamente 150 µm, uma largura de 5 a 10 mm e a um comprimento aproximadamente 10 a 15 mm.

As medidas são realizadas a uma temperatura constante de 30°C.

A amostra é submetida a uma tensão com pequenas pressões (por exemplo, submetida a um deslocamento sinusoidal de ± 8 µm) durante uma varredura de frequência, com uma faixa de frequência de 0,1t a Hz.

Opera-se assim no campo linear, em níveis baixos de pressão.

Essas medidas permitem determinar o módulo complexo $E^* = E' + iE''$ do filme da composição em teste, e E' é o módulo de armazenamento e E'' o módulo “de perda”.

5

P RESSÃO E/OU ENERGIA DE RUPTURA

Vantajosamente, a folha flexível de acordo com a presente invenção possui, no estado seco, uma pressão de ruptura ϵ_b superior ou igual a 5%, situado em particular no intervalo de 5 a 500%, de preferência, superior ou igual a 15%, em particular, situado no intervalo de 15 to 400% e/ou uma
10 energia de ruptura por unidade de volume W_r superior ou igual a 0,2 J/cm³, em particular, no intervalo de 0.2 a 100 J/cm³, de preferência, superior a 1 J/cm³, em particular, no intervalo de 1 a 50 J/cm³.

A pressão de ruptura e a energia de ruptura por unidade de volume são determinadas por ensaios de tração realizados em uma folha
15 flexível com espessura de aproximadamente 200 µm.

Para realizar esses testes, a folha é cortada em amostras em forma de haltere com um comprimento de 33 ± 1 mm e uma largura útil de 6 mm. A área transversal (S) da amostra é então definida como: $S = \text{largura} \times \text{espessura (cm}^2\text{)}$; essa área transversal será utilizada para calcular a tensão.

20

Os testes são realizados, por exemplo, com um medidor de tração comercializado com o nome Lloyd® LR5K. As medidas são realizadas à temperatura ambiente (20°C).

As amostras são estiradas a uma velocidade de tração de 33 mm/min, o que corresponde a uma taxa de 100% de alongação por minuto.

25

Assim, uma velocidade de tração é estabelecida, e a alongação ΔL da amostra e a força F necessária para medir essa alongação são medidas simultaneamente. Os parâmetros de tensão σ e pressão ϵ são determinados a partir desses dados ΔL e F .

Assim, uma curva de tensão $\sigma = (FIS)$ como uma função da pressão $\varepsilon = (\Delta L/L_0) \times 100$ é obtida, e o teste prossegue até a quebra da amostra, L_0 sendo o comprimento inicial da amostra.

A pressão de ruptura ε_b é a pressão máxima da amostra antes do ponto de quebra (em %).

A energia de quebra por unidade de volume W_r , em J/cm^3 é definida como a área sob essa curva de tensão/pressão tal que:

$$W_r = \int_0^{\varepsilon_r} \sigma \cdot \varepsilon \cdot d\varepsilon$$

Tal como explicado acima, a folha flexível que compreende pelo menos uma substância orgânica e/ou inorgânica pode ser um filme que resulta da polimerização/reticulação de uma composição polimerizável/reticulável que contém pelo menos a referida substância orgânica e/ou inorgânica e/ou um filme que resulta da evaporação da fase solvente orgânica ou aquosa, de uma solução ou dispersão de pelo menos a referida substância orgânica e/ou inorgânica, que é, de preferência, filmogênia e pode ser escolhida entre os compostos de silicone filmogênicos mencionados acima, e/ou os polímeros filmogênicos não siliconados que serão descritos posteriormente.

A) FILME POLIMERIZADO/RETICULADO

De acordo com a presente invenção, um filme descrito como polimerizado/reticulado pode ser total ou parcialmente polimerizado/reticulado. No caso de uma reticulação parcial, ela é evidentemente suficiente para formar o filme esperado. A reação de polimerização/reticulação será designada a seguir pelo termo "reticulação" para fins de simplificação.

Evidentemente, os compostos colocados em contato entre si são escolhidos, em particular de acordo com a natureza de seus respectivos grupos funcionais, para serem capazes de interagir nas condições da reação de reticulação em questão. Essa reticulação pode, portanto, ser realizada por

meios térmicos, fotoquímicos e/ou químicos, na presença ou ausência de um catalisador. A realização desta reticulação está dentro da competência do técnico no assunto.

- De acordo com uma primeira variante, a reação de reticulação está relacionada com uma reação de poliadição ou policondensação realizada na presença ou ausência de catalisador. De acordo com essa primeira variante, o filme orgânico e/ou inorgânico pode, em particular, resultar da reticulação de um sistema reativo formado por:

- pelo menos um primeiro composto (A) que possui pelo menos duas funções (X), e

- pelo menos um segundo composto (B) que possui pelo menos duas funções (Y), em relação às funções X.

Vantajosamente, o sistema reativo possui uma funcionalidade média (número total de funções X e Y / número total de moléculas de compostos (A) e (B)) maior do que 2, de modo a produzir uma rede tridimensional.

Mais particularmente, para obter um efeito de reticulação satisfatório, a funcionalidade média do sistema reativo pode ser pelo menos igual a 2,2 e, mais particularmente, pode variar de 2,5 a 100.

Os compostos (A) e (B) podem ser de origem orgânica e podem ser, em particular, do tipo monômero, oligômero, polímero e/ou copolímero ou de natureza inorgânica, por exemplo, como uma partícula inorgânica, em que, neste caso, eles possuem as funções requeridas (X) ou (Y) na superfície. As funções X e Y, que são reativas entre si, são escolhidas entre as chamadas funções reativas, e as funções que possuem pelo menos um hidrogênio lábil. Mais precisamente, as funções reativas são escolhidas entre as funções isocianato e epóxido e as ligações duplas etilênicas, e as funções com hidrogênio(s) lábil(eis) são do tipo carboxílico, álcool, em particular fenólico,

amina primária ou secundária, amida, aminoálcool e/ou tiol.

De acordo com essa variante, os compostos (A) e (B), colocados em contato, possuem respectivamente pelo menos duas chamadas funções reativas do tipo epóxido e/ou isocianato, e pelo menos duas funções com
5 hidrogênio(s) lábil(eis), em particular do tipo amina ou aminoálcool, e podem ser escolhidos, em particular, entre os compostos mencionados anteriormente.

Por exemplo, X pode ser uma função epóxido e/ou isocianato e Y pode ser escolhido entre uma função ácido carboxílico e/ou uma função anidrido e/ou uma função amina e/ou uma função tiol e/ou uma função
10 hidroxila, em particular fenólica.

Nessa variante da presente invenção, a reticulação pode ser realizada colocando juntos os compostos (A) e/ou (B) que possuem as funções (X) e/ou (Y) de modo bloqueado e que podem ser desbloqueados antecipadamente ou nas condições reacionais adotadas para a reticulação.
15 Essa alternativa é conhecida do técnico do assunto e não será descrita em detalhes.

COMPOSTOS COM FUNÇÕES ISOCIANATO:

Os compostos que contêm pelo menos duas funções isocianato livres são conhecidos na arte anterior. Os mencionados compostos podem ser
20 poliisocianatos, incluindo diisocianatos ou triisocianatos, que possuem um peso molecular inferior a 500.000, ou mesmo inferior a 10.000. Esses poliisocianatos são geralmente obtidos por poliadição, policondensação e/ou enxerto, portanto, pelo menos duas funções isocianato, nas extremidades da cadeia ou nos grupos laterais.

25 Os poliisocianatos podem ser lineares, ramificados, alifáticos, cicloalifáticos ou aromáticos.

O poliisocianato utilizado pode ser em particular Desmodur[®] N da Bayer, ou Tolonate[®] HDB-LV da Rhodia.

COMPOSTOS COM FUNÇÕES EPÓXIDO:

Os compostos que possuem pelo menos duas funções epóxido são também conhecidos na arte anterior. Os mencionados compostos podem ser de qualquer natureza química. Podem ser diepóxidos ou poliepóxidos de pequena massa (inferior a ou igual a 5000), ou oligômeros ou polímeros de natureza química qualquer, obtidos por poliadição, policondensação e/ou enxerto, portando pelo menos duas funções epóxido livres nas extremidades da cadeia ou nos grupos laterais.

Os polímeros com funções epóxi são comercializados com as denominações Cyracure[®] UVR- 6110, Cyracure[®] UVR-6105, Cyracure[®] ERL-4221 E, Cyracure[®] ERL-4206, Cyracure[®] UVR 6128, Cyracure[®] UVR 6216 pela Union Carbide, DER[®] 439 pela Dow Chemical, Epikates[®] 828, 1001,1004,1007 da Shell, Araldite[®] ECN1299 da Ciba-Geigy, e Epoxynovolacs[®] da Dow Chemical.

COMPOSTOS COM LIGAÇÕES DUPLAS ETILÊNICAS:

Os compostos com ligações duplas etilênicas podem ser de qualquer natureza química. Eles podem ser escolhidos, em particular, entre:

- os poliésteres com grupos (met)acrilatos laterais e/ou terminais:

Esses poliésteres são comercializados, por exemplo, pela UCB com as denominações Ebecryl[®] (Ebecryl[®] 450: massa molar 1600, em média 6 funções acrilato por molécula, Ebecryl[®] 652: massa molar 1500, em média 6 funções acrilato por molécula, Ebecryl[®] 800: massa molar 780, em média 4 funções acrilato por molécula, Ebecryl[®] 810: massa molar 1000, em média 4 funções acrilato por molécula, Ebecryl[®] 50.000: massa molar 1500, em média 6 funções acrilato por molécula).

- os poliuretanos e/ou poliuréias com grupos (met)acrilatos obtidos, em particular, por policondensação:

Esses poliuretanos/poliuréias com grupos acrilato são

comercializados, por exemplo, com a denominação SR 368 (tris(2-hidroxietil)isocianurato-triacrilato) ou Craynor[®] 435 pela Cray Valley, ou com a denominação Ebecryl[®] pela UCB (Ebecryl[®] 210: massa molar 1500, 2 funções acrilato por molécula, Ebecryl[®] 230: massa molar 5000, 2 funções acrilato por molécula, Ebecryl[®] 270: massa molar 1500, 2 funções acrilato por molécula, Ebecryl[®] 8402: massa molar 1000, 2 funções acrilato por molécula, Ebecryl[®] 8804: massa molar 1300, 2 funções acrilato por molécula, Ebecryl[®] 220: massa molar 1000, 6 funções acrilato por molécula, Ebecryl[®] 2220: massa molar 1200, 6 funções acrilato por molécula, Ebecryl[®] 1290: massa molar 1000, 6 funções acrilato por molécula, Ebecryl[®] 800: massa molar 800, 6 funções acrilato por molécula).

Pode-se também citar os poliuretanos de diacrilato alifáticos hidrossolúveis, comercializados com as denominações Ebecryl[®] 2000, Ebecryl[®] 2001 e Ebecryl[®] 2002, e os poliuretanos de diacrilato em dispersão aquosa comercializados com as denominações IRR[®] 390, IRR[®] 400, IRR[®] 422 IRR[®] 424 pela UCB.

- os poliéteres com grupos (met)acrilatos obtidos por esterificação, com ácido (met)acrílico, dos grupos terminais hidroxila de homopolímeros ou de copolímeros de alquilenoglicóis com C₁₋₄, tais como polietilenoglicol, polipropilenoglicol, os copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno, de preferência, com um peso molecular inferior a 10.000, e trimetilolpropano polietoxilado ou polipropoxilado.

Os polioxietilenos de di(met)acrilato de massa molar apropriada são comercializados, por exemplo, com as denominações SR 259, SR 344, SR 610, SR 210, SR 603 e SR 252 pela Cray Valley ou com a denominação Ebecryl[®] 11 pela UCB. Os triacrilatos de trimetilolpropano polietoxilado são comercializados, por exemplo, com as denominações SR 454, SR 498, SR 502, SR 9035, SR 415 pela Cray Valley ou com a denominação Ebecryl[®] 160

pela UCB. Os triacrilatos de trimetilolpropano polipropoxilado são comercializados, por exemplo, com as denominações SR 492 e SR 501 pela Cray Valley.

Epoxiacrilatos como os comercializados, por exemplo, com as
 5 denominações SR 349, SR 601, CD 541, SR 602, SR 9036, SR 348, CD 540, SR 480, CD 9038 pela Cray Valley, com as denominações Ebecryl® 600 e Ebecryl® 609, Ebecryl® 150, Ebecryl® 860, Ebecryl® 3702 pela UCB e com as denominações Photomer® 3005 e Photomer® 3082 pela Henkel.

- os poli(met)acrilatos de (alquila com C₁₋₅₀) que possuem pelo
 10 menos duas funções com ligações duplas etilênicas portadas por cadeias hidrocarbonadas laterais ou terminais.

Esses copolímeros são comercializados, por exemplo, com as denominações IRR® 375, OTA® 480 e Ebecryl® 2047 pela UCB.

Os dendrímeros e polímeros hiperramificados que portam grupos
 15 (met)acrilato ou (met)acrilamida terminais obtidos, respectivamente, por esterificação ou amidicação de dendrímeros e de polímeros hiperramificados com funções terminais hidroxila ou amino, pelo ácido (met)acrílico.

Os dendrímeros (do grego dendron = árvore) são moléculas poliméricas "arborescentes", ou seja, muito ramificadas inventadas por D. A.
 20 Tomalia e sua equipe no início dos anos 90 (Donald A. Tomalia e al., Angewandte Chemie, Int. Engl. Ed., vol. 29, nº 2, páginas 138 - 175). Trata-se de estruturas construídas em torno de uma unidade central geralmente polivalente. As unidades de extensão de cadeia ramificada são encadeadas ao torno da mencionada unidade central, segundo uma estrutura perfeitamente
 25 definida, gerando, desta forma, macromoléculas simétricas, monodispersadas que possuem uma estrutura química e estereoquímica bem definida. Dendrímeros de tipo poliamidoamina são comercializados, por exemplo, com a denominação STARBUST® pela DENDRITECH.

Os polímeros hiperramificados são policondensados, geralmente de tipo poliéster, poliamida ou polietilenoamina, obtidos a partir de monômeros polifuncionais, que possuem uma estrutura arborescente semelhante à dos dendrímeros, mas muito menos regular que a deles (ver por exemplo WO-A- 5 93/17060 e WO 96/12754).

A PERSTORP comercializa poliésteres hiperramificados com a denominação Boltorn[®]. Polietilenoaminas hiperramificadas são comercializadas com a denominação COMBURST[®] pela DENDRITECH. Poli(esteramida)s hiperramificadas com extremidades hidroxila são comercializadas pela DSM 10 com a denominação HYBRANE[®].

Esses dendrímeros e polímeros hiperramificados esterificados ou amidificados pelo ácido acrílico e/ou metacrílico se distinguem dos polímeros descritos nos parágrafos (a) a (h) acima pelo número muito grande de ligações etilênicas duplas apresentadas.

15 Essa funcionalidade elevada, geralmente superior a 5, os torna particularmente úteis, uma vez que podem desempenhar um papel de "nó de reticulação", ou seja de sítio de reticulação múltipla.

Em um modo preferido de realização da presente invenção, esses polímeros dendríticos e hiperramificados serão conseqüentemente usados em 20 associação com um ou mais dos polímeros e/ou oligômeros (a) a (h) acima.

COMPOSTOS QUE PORTAM PELO MENOS DUAS FUNÇÕES COM HIDROGÊNIO(S)

LÁBIL(EIS)

Os compostos que portam pelo menos duas funções com hidrogênios lábeis que podem ser utilizados na presente invenção são também 25 conhecidos. Eles podem ser compostos orgânicos de baixo peso molecular ou oligômeros ou polímeros sintéticos, obtidos por poliadição, policondensação e/ou enxerto, ou polímeros naturais quimicamente modificados.

De acordo com a presente invenção, funções com um hidrogênio lábil

são escolhidas, de preferência, entre as seguintes funções: amina primária (-NH_2), amina secundária (>NH), hidroxila (-OH), ácido carboxílico (-COOH) ou tiol (-SH).

Quando a função com um hidrogênio lábil for uma função hidroxila, podem-se citar como classes de compostos, os dióis e polióis alifáticos.

Quando a função com um hidrogênio lábil for uma função amina (NH_2), ela pode ser uma diamina, uma poliamina, um aminoálcool, um oligômero, ou um polímero com grupos amina. Como exemplos particulares de compostos que portam funções com hidrogênios lábeis, podem-se citar: os alquilenoglicóis com C_{1-4} , glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, poli(alquilenoglicóis com C_{1-4}) tais como polietilenoglicol ou polipropilenoglicol ou copolímeros deste último, o produto de condensação de propilenoglicol e trimetilolpropano, óleo de rícino, fitantriol, açúcares e carboidratos tais como sucrose ou celulose, etilenodiamina, 1,3-diaminopropano, lisina, amino-2-metil-2-propanol-1, poli(alquilenóxi)diaminas tais como os produtos JEFFAMINE[®] comercializados pela TEXACO, nitrocelulose, ésteres de celulose, em particular os que possuem um grau de substituição inferior a 3, tais como acetobutirato de celulose e acetopropionato de celulose, éteres de celulose tais como hidroxietilcelulose, carboximetilcelulose, hidroxipropilcelulose ou etilcelulose, resinas de poliéster, perfluoropoliéteres, alquidas e policetonas com extremidades hidroxiladas, álcool polivinílico) e copolímeros à base de álcool vinílico, copolímeros de álcool alílico, copolímeros à base de hidroxialquil (met)acrilato com C_{2-10} , tais como 2-hidroxietil ou 2-hidroxipropil (met)acrilato, em particular vendidos com a denominação JONCRYL[®] SCX 910 pela Johnson Polymer ou com a denominação CRODOPLAST[®] AC 5725 pela CRODA, copolímeros à base de vinilamina ou alilamina, perfluoroéteres com extremidades amina primária ou secundária, dendrímeros ou polímeros hiperramificados com extremidades hidroxila ou amina primária tais como

poliésteres hiperramificados com extremidades hidroxila comercializados pela Perstorp com as denominações BOLTORN® H40 TMP CORE e HBP POLYOL® 3G (descritos nos pedidos internacionais WO 93/17060 e WO 96/12754), ou dendrímeros dos tipos poliamido-amina com extremidades amina primária
 5 descritos no artigo de Tomalia, Angewandte Chemie, Int. Engl. Ed., vol. 29, No. 2, pages 138 - 175.

De acordo com uma segunda variante da presente invenção, a reticulação é realizada fotoquimicamente e utiliza pelo menos dois tipos de compostos, em particular, (A) e (B) que possuem respectivamente pelo menos
 10 uma ligação dupla insaturada na presença de um fotoinibidor.

De acordo com essa variante, A e B são escolhidos de modo a formar um sistema reativo cuja valência média é superior a 2. A valência de um composto significa o número de ligações covalentes que ele pode estabelecer com os compostos associados com ele. A valência média é definida como igual
 15 à razão da soma das valências de todos os compostos A e B dividida pelo número total de compostos A e B

$$V_m = \frac{\sum n_i v_i}{\sum n_i}$$

De acordo com essa variante da presente invenção, os compostos A ou B podem ser um composto que compreende uma função de tipo ligação dupla insaturada e, em particular, tal como definida acima, e/ou um
 20 monômero com insaturação etilênica.

Um grupo particular de fotoinibidores vantajosos de acordo com a presente invenção é o dos fotoiniciadores copolimerizáveis. Eles são moléculas que compreendem um grupo fotoiniciador capaz de uma clivagem radical fotoinduzida e pelo menos uma ligação dupla etilênica. Para obter propriedades
 25 satisfatórias duradouras, geralmente a quantidade total de fotoinibidor(es) utilizada é pelo menos igual a 0,1% em peso, e no máximo igual a 10% em

peso, e de preferência, entre 0,2 e 5% em peso, em relação ao peso total de compostos que compreende ligações duplas etilênicas.

Nessa variante, a reticulação pode ser realizada na presença de um co-agente filmogênio, por exemplo, nitrocelulose ou ésteres de celulose.

5 **B) FILME RESULTANTE DA EVAPORAÇÃO DA FASE SOLVENTE ORGÂNICA OU AQUOSA DE UMA SOLUÇÃO OU DISPERSÃO DE PELO MENOS UMA SUBSTÂNCIA ORGÂNICA E/OU INORGÂNICA.**

De acordo com uma segunda variante da presente invenção, a folha flexível é um filme orgânico e/ou inorgânico obtido por evaporação da
10 fase solvente orgânica ou aquosa, de uma solução ou dispersão da pelo menos referida, de preferência, substância filmogênia, escolhida entre os compostos de silicone filmogênios mencionados acima e/ou os polímeros filmogênios não-siliconados a seguir

O polímero filmogênio não siliconado pode ser escolhido no grupo
15 que compreende polímeros radicalares, policondensados e polímeros de origem natural.

No caso em que a folha é não adesiva, o filme pode ser obtido por aplicação da segunda composição sobre um substrato revestido com Teflon[®], e secagem a uma temperatura de 20 a 150°C. O filme é então separado do
20 substrato e, em seguida, colado com um adesivo sólido ou líquido.

POLÍMEROS FILMOGÊNIOS NÃO-SILICONADOS SOLÚVEIS OU DISPERSÍVEIS EM UM SOLVENTE ORGÂNICO

De acordo com uma primeira variante, o filme orgânico e/ou inorgânico da folha é derivado da evaporação da fase solvente orgânica de
25 uma solução ou dispersão de pelo menos uma substância filmogênia. Nessa realização, o polímero orgânico filmogênio é pelo menos um polímero escolhido no grupo que compreende: os polímeros filmogênios solúveis ou dispersíveis em pelo uma classe de solvente orgânico tais como, por exemplo, as cetonas,

os álcoois, os glicóis e éteres de propileno glicóis, os ésteres de cadeia curta, os alcanos e suas misturas, aquosos ou não-aquosos.

Os polímeros correspondentes podem ser de qualquer natureza química. Em particular eles podem resultar de uma homo- ou copolimerização de monômeros insaturados, ou de policondensação, ou da modificação de polímeros naturais, em particular, polissacarídeos. Os pesos moleculares médios (Mw) em peso desses polímeros podem variar de 3000 a 1.000.000, em particular, de 5000 a 800.000 e, em particular, de 10.000 a 500.000. Entre os polímeros solúveis ou dispersíveis em solventes orgânicos, os seguintes polímeros são particularmente apropriados:

a) Os homo- e co-polímeros que são ésteres e/ou amidas de ácidos (met)acrílicos, em particular, os polímeros que resultam da polimerização ou copolimerização de metila, etila, propila, butila, isobutila, terc-butila, pentila, hexila, ciclohexila, etil 2-hexila, heptila, octila, isobornila, norbornila, adamantil acrilatos e/ou metacrilatos, ou as (met)acrilamidas correspondentes. Esses polímeros possuirão, de preferência, de 0 a 20% de um co-monômero polar tais como ácido (met)acrílico, (met)acrilamida, (met)acrilato de hidroxietila, (met)acrilato de 2-hidroxipropila, e (met)acrilonitrila. Eles podem também resultar de copolimerização com estireno ou um estireno substituído.

b) Os homo- e co-polímeros que são ésteres ou amidas vinílicos, em particular, os homo- e co-polímeros que resultam da polimerização de acetato de vinil, propionato de vinila, versatato de vinila, com ou sem a presença de um co-monômero polar tais como ácido crotônico, ácido aliloxiacético, anidrido maléico, anidrido (ou ácido) itacônico, vinil acetamida e vinil formamida. Além disso, eles podem resultar da copolimerização de pelo menos um dos monômeros supracitados com estireno ou um estireno substituído.

c) Celuloses e derivados de celulose tais como nitroceluloses e/ou ésteres de celulose tais como acetatos de celulose, propionatos de celulose, butiratos de celulose, acetopropionatos celulose e acetobutiratos de celulose.

d) Os policondensados solúveis ou dispersíveis nesses solventes.

5 Eles são geralmente usados como agente filmogênio principal ou como co-agente filmogênio de uma das classes de polímeros mencionadas anteriormente (a a c), em especial se tiverem um peso molecular baixo ($M_w < 20.000$). Eles podem ser escolhidos entre os seguintes polímeros ou copolímeros: poliuretanos, poliuretanos acrílicos, poliuréias, poliuréia
10 poliuretanos, poliéster poliuretanos, poliéter poliuretanos, poliésteres, poliéster-amidas, poliésteres de cadeias alifáticas, epóxidos, e condensados arilsulfonamida e, em particular, tosilamida/formaldeídos.

Entre esses policondensados, em particular se uma ou mais nitroceluloses e/ou um éster de celulose (classe c) forem usados como agente
15 filmogênio ou co-agente filmogênio, pode-se citar mais particularmente: os poliésteres, em particular os poliésteres de cadeia alifática e mais particularmente os copolímeros com o nome CTFA: "copolymer of phthalic anidrido/glicerol/glycidyl decanoate" e "copolymer of adipic acid/neopentylglycol/trimellitic anhydride" as alquidas, os condensados tosilamida/formaldeído, os poliuretanos e poliuréia-
20 uretanos, as resinas acrílicas.

De acordo com um modo de realização da presente invenção, o polímero filmogênio é um polímero filmogênio etilênico seqüenciado linear, que compreende, de preferência, pelo menos uma primeira seqüência e pelo menos uma segunda seqüência que possuem temperaturas de transição vítrea
25 (T_g) diferentes, sendo que as referidas primeira e segunda seqüências são unidas por meio de uma seqüência intermediária que compreende pelo menos um monômero que constitui a primeira seqüência e pelo menos um monômero que constitui a segunda seqüência.

Vantajosamente, as primeira e segunda seqüências e o polímero seqüenciado são incompatíveis entre si.

Esses polímeros estão descritos, por exemplo, nos documentos EP1411069 ou WO04/028488.

5 **DISPERSÕES AQUOSAS DE PARTÍCULAS DE POLÍMEROS OU LÁTICES FILMOGÊNIAS**

De acordo com uma segunda variante da presente invenção, o referido filme orgânico e/ou inorgânico resulta da evaporação da fase aquosa de uma dispersão aquosa de partículas de polímero(s) filmogênio(s). Nesse caso, o polímero filmogênio pode ser escolhido entre as dispersões aquosas de
10 partículas de polímeros ou de látices filmogênicas e, nesse caso, a composição de acordo com a presente invenção compreende pelo menos uma fase aquosa.

A dispersão aquosa que compreende um ou mais polímeros filmogênicos pode ser preparada pelo técnico no assunto com base em seus conhecimentos gerais, em particular, por emulsão polimerização ou por
15 dispersão do polímero formado anteriormente.

Entre os polímeros filmogênicos desse tipo que podem ser usados na composição de acordo com a presente invenção, podem-se citar os polímeros sintéticos, do tipo policondensado ou radicalar, os polímeros de origem natural, e suas misturas.

20 Em particular, pode-se utilizar, mas na forma de látex, os polímeros (homo- e co-polímeros) que já foram mencionados como polímeros solúveis ou dispersíveis em solvente orgânico, e mais particularmente os polímeros das classes a, b e c.

Assim, podem-se citar, entre os policondensados, os poliuretanos
25 aniônicos, catiônicos, não-iônicos ou anfóteros, poliuretano-acrílicos, poliuretano-polivinilpirrolidonas, poliéster-poliuretanos, poliéter-poliuretanos, poliuréias, poliuréia poliuretanos, e suas misturas.

Pode-se também citar poliésteres, poliéster-amidas, poliésteres

de cadeia alifática, poliamidas e resinas epoxiéster.

Os poliésteres podem ser obtidos, de modo conhecido, por policondensação de diácidos alifáticos ou aromáticos com dióis ou polióis alifáticos ou aromáticos. O ácido succínico, o ácido glutárico, o ácido adípico, o ácido pimélico, o ácido subérico ou o ácido sebácido podem ser usados como diácidos alifáticos. O ácido tereftálico ou o ácido isoftálico, ou um derivado tais como o anidrido ftálico, podem ser usados como diácidos aromáticos. O etileno glicol, o propileno glicol, o dietileno o glicol, neopentil glicol, ciclohexano dimetanol, o 4,4'-(1-metilpropilideno)bisfenol podem ser usados como dióis alifáticos. O glicerol, o pentaeritritol, o sorbitol, e o trimetilol propano podem ser usados como polióis. Os polímeros do tipo radicalar podem ser, em particular, polímeros ou copolímeros acrílicos e/ou vinílicos. São utilizados de preferência polímeros radicalares aniônicos. Como monômero que porta um grupo aniônico que pode ser usado na polimerização radical, pode-se citar o ácido acrílico, o ácido metacrílico, o ácido crotônico, o anidrido maléico, o ácido acrilamido-2 metil-2 propano sulfônico.

Os polímeros acrílicos podem resultar da copolimerização de monômeros escolhidos entre os ésteres e/ou as amidas de ácido acrílico ou de ácido metacrílico. Como exemplos de monômeros do tipo éster, pode-se citar metacrilato de metila, metacrilato de etila, metacrilato de butila, metacrilato de isobutila, metacrilato de 2-etil-hexila, metacrilato de laurila. Como exemplos de monômeros do tipo amida, podem-se citar a N-t-butil acrilamida e a N-t-octil acrilamida.

Os polímeros vinílicos podem resultar da homopolimerização ou da copolimerização de monômeros escolhidos entre os ésteres vinílicos, estireno ou butadieno. Como exemplos de ésteres vinílicos, podem-se citar acetato de vinila, neodecanoato de vinila, pivalato de vinila, benzoato de vinila e benzoato de vinila terc- butila.

Pode-se também citar os polímeros que resultam da polimerização radicalar de um ou mais monômeros radicalares centro e/ou parcialmente na superfície, de partículas preexistentes de pelo menos um polímero escolhido no grupo que compreende os poliuretanos, as poliuréias, os
5 poliésteres, os poliéster amidas e/ou as alquidas. Esses polímeros são geralmente chamados polímeros híbridos.

A dispersão pode também compreender um polímero associativo do tipo poliuretano ou uma goma natural, tal como a goma xantano.

Como polímero em dispersão aquosa, pode-se citar as dispersões
10 de polímeros acrílicos vendidas com as denominações NEOCRYL XK-90[®], NEOCRYL A-1070[®], NEOCRYL A-1090[®], NEOCRYL BT-62[®], NEOCRYL A-1079[®], NEOCRYL A-523[®] pela ZENECA, DOW LATEX 432[®], pela DOW CHEMICAL. Pode-se também usar dispersões aquosas de poliuretano, e em particular os poliéster-poliuretanos vendidos com as denominações "AVALURE
15 UR-405[®]", "AVALURE UR-410[®]", "AVALURE UR-425[®]", "SANCURE 2060[®]" pela GOODRICH e os poliéter-poliuretanos vendidos com as denominações "SANCURE 878[®]" pela GOODRICH, "NEOREZ R-970[®]" pela AVECIA.

Todos os polímeros filmogênicos podem ser combinados com pelo menos um auxiliar de filmificação.

20 O auxiliar de filmificação pode ser escolhido entre todos os compostos conhecidos pelo técnico no assunto como capazes de realizar a função exigida, e pode em particular ser escolhido entre os plastificantes e os agentes de coalescência com o polímero filmogênio.

Em particular, pode-se citar, sozinhos ou as misturas, os
25 plastificantes ou agentes de coalescência usuais, tais como: os glicóis e seus derivados tais como dietileno glicol etiléter, dietileno glicol metiléteréter, dietileno glicol butiléter ou dietileno glicol hexiléter, etileno glicol etiléter, etileno glicol butiléter, etileno glicol hexiléter; os ésteres de glicol, os derivados de

propileno glicol e em particular o feniléter de propileno glicol, o diacetato de propileno glicol, o butiléter de dipropileno glicol, o butiléter de tripropileno glicol, o metiléter de propileno glicol, o etiléter de dipropileno glicol, o metiléter de tripropileno glicol e o metiléter de dietileno glicol, o butiléter propileno de glicol,

5 os ésteres de ácidos, em particular carboxílicos, tais como os citratos, em particular citrato de trietila, citrato de tributila, acetilcitrato de trietila acetilcitrato de tributila, acetilcitrato de trietil-2 hexila; os ftalatos, em particular ftalato de dietil, ftalato de dibutila, ftalato de dioctila, ftalato de dipentila, ftalato de dimetoxietila; os fosfatos, em particular tricresil fosfato, tributil fosfato, trifenil
10 fosfato, tributoxietil fosfato; os tartaratos, em particular tartarato de dibutila; os adipatos; carbonatos; sebaçatos; benzil benzoato, butil acetilricinoleato, gliceril acetilricinoleato, butil glicolato, cânfora, triacetato de glicerol, N-etil-o,p-toluenossulfonamida,

os derivados oxietilenados tais como os óleos oxietilenados, em
15 particular os óleos vegetais tais como óleo de rícino; os óleos de silicone, suas misturas.

O tipo e a quantidade do plastificante e/ou agente de coalescência pode ser escolhido pelo técnico no assunto com base em seus conhecimentos gerais.

20 Por exemplo, o teor de plastificante e/ou agente de coalescência pode variar de 0,01 a 20% em peso e em particular de 0,5 a 10% em peso em relação ao peso total da composição.

C) FASE SOLVENTE ORGÂNICA OU AQUOSA

Quando a folha flexível que compreende pelo menos uma
25 substância orgânica e/ou inorgânica resulta da evaporação da fase solvente orgânica ou aquosa de uma solução ou dispersão da pelo menos referida, de preferência, substância, filmogênia a fase solvente pode ser:

- uma fase solvente orgânica líquida que compreende pelo menos

um solvente orgânico escolhido entre:

- os ésteres de cadeia curta (que possuem de 3 a 8 átomos de carbono no total), tais como acetato de etila, acetato de metila, acetato de propila, acetato de n-butila, acetato de isopentila;

5 - as cetonas que são líquidas à temperatura ambiente, tais como metiletilcetona, metilisobutilcetona, diisobutilcetona, isoforona, ciclohexanona, acetona;

- os álcoois que são líquidos à temperatura ambiente, tais como etanol, isopropanol, diacetona álcool, 2-butoxietanol, ciclohexanol;

10 - os glicóis que são líquidos à temperatura ambiente, tais como etileno glicol, propileno glicol, pentileno glicol, glicerol;

- os éteres de propileno glicol que são líquidos à temperatura ambiente, tais como monometiléter de propileno glicol, Acetato de Propileno Glicol Monometil Éter, dipropileno glicol mono n-butyl éter;

15 - aldeídos que são líquidos à temperatura ambiente, tais como benzaldeído, acetaldeído;

- carbonatos tais como propileno carbonato, dimetil carbonato;

- acetais tais como metilal; e

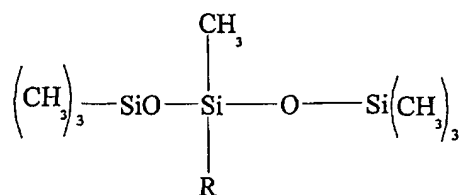
Um solvente volátil de hidrocarboneto e/ou silicone pode também
 20 ser utilizado vantajosamente. Por “solvente volátil” designa-se, de acordo com a presente invenção, um solvente (ou óleo) que pode evaporar em contato com a pele ou a fibra queratínica em menos de uma hora, à temperatura ambiente e pressão atmosférica. O ou os solventes orgânico(s) volátil(eis) são líquidos à temperatura ambiente e possuem uma pressão de vapor não nula, à
 25 temperatura ambiente e pressão atmosférica, em particular, no intervalo de 0,13 Pa a 40.000 Pa (10^{-3} a 300 mmHg), em particular, no intervalo de 1,3 Pa a 13.000 Pa (0,01 a 100 mmHg), e mais particularmente, no intervalo de 1,3 Pa a 1300 Pa (0,01 a 10 mmHg).

Inversamente, “solvente não-volátil” significa um solvente que permanece nas unhas à temperatura ambiente e pressão atmosférica por pelo menos várias horas e, em particular, possui uma pressão de vapor inferior a 10^{-3} mmHg (0,13 Pa).

5 Os solventes de hidrocarbonados voláteis podem ser escolhidos entre os solventes de hidrocarbonados que possuem de 8 a 16 átomos de carbono, e em particular, os alcanos ramificados com C_8 - C_{16} tais como os isoalcanos com C_8 - C_{16} provenientes do petróleo (também chamados isoparafinas) tais como o isododecano (também chamado 2,2,4,4,6-
10 pentametilheptano), o isodecano, o isohexadecano, e por exemplo os solventes vendidos com os nomes Isopars' ou Permetyls, os ésteres ramificados com C_8 - C_{16} tais como o neopentanoato de isohexila, e suas misturas. Outros solventes hidrocarbonados voláteis tais como os destilados de petróleo, em particular os que são vendidos com a denominação Shell Solt pela Shell, também podem
15 ser usados. De preferência, o solvente volátil é escolhido entre os solventes hidrocarbonados voláteis que possuem 8 de 16 átomos de carbono e suas misturas.

Os silicones voláteis usados podem ser, por exemplo, solventes de silicone voláteis lineares ou cíclicos, em particular, os que possuem uma
20 viscosidade ≤ 8 centistokes ($8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$), e em particular que possuem de 2 a 7 átomos de silício. Como solventes de silicone voláteis para uso na presente invenção, pode-se citar em particular octametil ciclotetrassiloxano, decametil ciclopentassiloxano, dodecametil ciclohexassiloxano, heptametil-hexiltrissiloxano, heptametiloctil trissiloxano, hexametil dissiloxano, octametil
25 trissiloxano, decametil tetrassiloxano, dodecametil pentassiloxano e suas misturas.

Pode-se também citar os óleos de alquiltrissiloxanos voláteis lineares de fórmula geral (I):



Em que R representa um grupo alquila que possui de 2 a 4 átomos de carbono e em que um ou mais átomos de hidrogênio pode ser substituído por um átomo de flúor ou cloro.

Entre os óleos de fórmula geral (I), pode-se citar:

5 3-butil 1,1,1,3,5,5,5-heptametil trissiloxano,

3-propil 1,1,1,3,5,5,5-heptametil trissiloxano, e

3-etil 1,1,1,3,5,5,5-heptametil trissiloxano, que corresponde aos óleos de formula (I) na qual R é respectivamente um grupo butila, um grupo propila ou um grupo etila.

10 Os solventes fluorados voláteis tais como nonafluorometoxibutano ou perfluorometilciclopentano também podem ser usados.

De preferência, o solvente é um solvente volátil escolhido entre os ésteres de cadeia curta (que possuem de 3 a 8 átomos de carbono no total) tais como acetato de etila, acetato de metila, acetato de propila, acetato de n -
 15 butila, acetato de isopentila, que possuem de 8 a 16 átomos de carbono, silicones voláteis e suas misturas.

Geralmente, a fase solvente orgânica líquida (solvente orgânico ou mistura de solventes orgânicos) representa de 5 a 95% do peso total da composição inicial (antes da evaporação), de preferência de 10 a 85% em
 20 peso.

- uma fase aquosa constituída de água e eventualmente solventes hidrossolúveis, e nesse caso a fase aquosa pode representar de 5 a 95% em peso em relação ao peso total da composição, de preferência de 10 a 85%, de preferência de 15 a 60% em peso.

25 De acordo com um modo particular de realização, a folha flexível

é um filme multicamadas feito em várias etapas a partir de substâncias orgânicas e/ou não-orgânicas, siliconadas e/ou não siliconadas diferentes que resultam da polimerização/reticulação de uma composição polimerizável/reticulável e/ou da evaporação da fase solvente orgânica ou aquosa de uma solução ou dispersão de pelo menos uma substância polimérica.

Mais precisamente, ela pode ser um filme multicamadas preparado por superposição de pelo menos duas, ou mais, camadas obtidas, respectivamente, por evaporação da fase solvente orgânica ou aquosa de soluções ou dispersões de polímero(s) filmogênio(s) de diferentes tipos.

ADESIVO

O adesivo utilizado no método de acordo com a presente invenção pode compreender um adesivo de silicone escolhido entre os adesivos de silicone descritos acima e/ou um adesivo não-siliconado.

No caso do método utilizar uma composição líquida que contém o adesivo, essa composição pode conter, além do adesivo, pelo menos um solvente orgânico ou aquoso escolhido entre os solventes descritos acima, em particular, um solvente volátil que pode estar presente na composição líquida em um teor de 5 a 95% em peso em relação ao peso total da composição, de preferência, de 10 a 85% em peso e, mais preferencialmente, de 15 a 60% em peso.

Mais particularmente, essas substâncias adesivas não-siliconadas podem ser escolhidas entre os adesivos do tipo "Adesivos Sensíveis à Pressão", por exemplo, os mencionados no "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Tecnologia" 3rd edition, D. Satas.

Essas substâncias adesivas não-siliconadas são, em particular, polímeros escolhidos entre copolímeros em blocos ou randômicos que compreendem pelo menos um monômero ou uma associação de monômeros para os quais o polímero resultante possui uma temperatura de transição vítrea

inferior à temperatura ambiente (25°C), e esses monômeros ou associações de monômeros são escolhidos entre butadieno, etileno, propileno, isopreno, isobutileno e suas misturas. Exemplos dessas substâncias são os polímeros em bloco tais como estireno-butadieno-estireno, estireno-(etileno-butileno)-
5 estireno, estireno- isopreno-estireno tais como os vendidos com os nomes comerciais "Kraton®" pela SHELL CHEMICAL Co. Ou "Vector®" pela EXXON.

As substâncias adesivas não-siliconadas são, em particular, polímeros adesivos escolhidos entre:

poliuretanos, polímeros acrílicos, butil-gomas, em particular os
10 poliisobutilenos, polímeros etileno- acetato de vinila, poliamidas eventualmente modificadas por cadeias alifáticas, gomas naturais, e suas misturas.

As substâncias adesivas podem ser, em particular, copolímeros adesivos que resultam da copolimerização de monômeros vinílicos com entidades poliméricas, por exemplo, as descritas na patente US 6 136 296. Os
15 copolímeros adesivos descritos na patente US 5 929 173 que possuem um esqueleto polimérico, com uma Tg que varia de 0°C a 45°C, enxertados com cadeias derivadas de monômeros acrílicos e/ou metacrílicos e com, em contrapartida, uma Tg que varia de 50°C a 200°C, também podem ser apropriados para a presente invenção.

20 As substâncias adesivas não-siliconadas são, por exemplo, escolhidas entre os poliisobutilenos que possuem uma massa molar relativa Mv superior ou igual a 10.000 e inferior a ou igual a 150.000. Em particular, Essa massa molar relativa é maior do que ou igual a 18.000 e inferior a ou igual a 150.000.

Como produtos comerciais que são particularmente apropriados
25 para a presente invenção, podem-se citar os poliisobutilenos com uma massa molar relativa Mv de 40.000, 55.000 e 85.000 respectivamente, vendidos com os respectivos nomes comerciais de "Oppanol B 10®", "Oppanol B 12®" e "Oppanol B 15®" pela BASF, e suas misturas.

OUTROS ADITIVOS

I) PIGMENTOS E CORANTES

A folha flexível e/ou o adesivo podem ainda conter, em particular, pelo menos uma substância colorante, orgânica ou inorgânica, em particular, tais como pigmentos ou madrepérolas convencionalmente utilizados em composições cosméticas.

Por pigmentos, entendem-se partículas brancas ou coloridas, inorgânicas ou orgânicas, insolúveis no meio ou aquosas, destinadas a colorir ou opacificar o filme resultante.

Os pigmentos podem estar presentes a uma taxa de 0,01 a 20% em peso, em particular, de 0,01 a 15% em peso, e em particular, de 0,02 a 10% em peso, em relação ao peso total da primeira composição e/ou do filme orgânico e/ou inorgânico.

Como pigmentos inorgânicos que podem ser utilizados na presente invenção, podem-se citar os óxidos de titânio, de zircônio ou de cério, bem como os óxidos de zinco, de ferro ou de cromo, o azul férrico, o violeta de manganês, o azul ultramarino e o hidróxido de cromo.

Ele pode ser também um pigmento que possui uma estrutura que pode ser, por exemplo, de tipo sericita/óxido de ferro marrom/dióxido de titânio/sílica. Esse pigmento é comercializado, por exemplo, com a referência COVERLEAF NS ou JS pela CHEMICALS AND CATALYSTS e que possui uma razão de contraste próxima de 30.

A substância colorante pode também compreender um pigmento que possui uma estrutura que pode ser, por exemplo, microesferas de sílica que contêm óxido de ferro. Como exemplo de pigmento que possui essa estrutura, pode-se citar o que é comercializado pela MIYOSHI com a referência PC BALL PC-LL-100 P. Esse pigmento compreende microesferas de sílica que contêm óxido de ferro amarelo.

Entre os pigmentos orgânicos que podem ser usados na presente invenção, pode-se citar o negro de fumo, os pigmentos do tipo D & C, as lacas à base de carmim, bário, estrôncio, cálcio, alumínio ou diceto-pirrololpirrol (DPP) descritos nos documentos EP-A-542669, EP-A-787730, EP-A-787731 e
5 WO-A- 96/08537.

"Madrepérolas" são partículas coloridas de qualquer forma, iridescentes ou não, em particular, produzidas na concha de certos moluscos ou ainda sintetizadas, e que apresentam um efeito colorido por interferência ótica.

10 As madrepérolas podem ser escolhidas entre os pigmentos perolizados tais como a mica de titânio revestida com óxido de ferro, a mica de titânio revestida com oxiclreto de bismuto, a mica de titânio revestida com óxido de cromo, a mica de titânio revestida com um solvente orgânico, bem como os pigmentos perolizados à base de oxiclreto de bismuto. Elas podem
15 também ser partículas de mica, cuja superfície é revestida com pelo menos duas camadas sucessivas de óxidos de metal e/ou corantes orgânicos.

Pode-se também citar, como exemplo de madrepérolas, as micas naturais revestidas com dióxido de titânio, óxido de ferro, pigmentos naturais ou oxiclreto de bismuto.

20 Entre as madrepérolas disponíveis no comércio, podem-se citar as madrepérolas TIMICA, FLAMENCO e DUOCHROME (à base de mica) comercializadas pela ENGELHARD, as madrepérolas TIMIRON comercializadas pela MERCK, as madrepérolas PRESTIGE à base de mica comercializadas pela ECKART e as madrepérolas Sunshine à base de mica
25 sintética, comercializadas pela SUN CHEMICAL.

As madrepérolas podem mais particularmente possuir uma tonalidade ou brilho amarelo, rosa, vermelho, bronze, laranja, marrom, dourado e/ou acobreado.

Como exemplos ilustrativos de madrepérolas que podem ser usadas na presente invenção, podem-se citar em particular as madrepérolas de cor dourada comercializadas em particular pela ENGELHARD com o nome de Brillant gold 212G (Timica), Gold 222C (Cloisonne), Sparkle gold (Timica), Gold 4504 (Chromalite) e Monarch gold 233X (Cloisonne); as madrepérolas cor de bronze comercializadas em particular pela MERCK com a denominação Bronze fine (17384) (Colorona) e Bronze (17353) (Colorona) e pela ENGELHARD com a denominação Super bronze (Cloisonne); as madrepérolas cor de laranja em particular comercializadas pela ENGELHARD com a denominação Orange 363C (Cloisonne) e Orange MCR 101 (Cosmica) e pela MERCK com a denominação Passion orange (Colorona) e Matte orange (17449) (Microna); as madrepérolas marrons em particular comercializadas pela ENGELHARD com a designação Nu-antique copper 340XB (Cloisonne) e Brown CL4509 (Chromalite); as madrepérolas com brilho cobre em particular comercializadas pela ENGELHARD com a denominação Copper 340A (Timica); as madrepérolas com um brilho vermelho em particular comercializadas pela MERCK com a denominação Sienna fine (17386) (Colorona); as madrepérolas com um brilho amarelo em particular comercializadas pela ENGELHARD com a denominação Yellow (4502) (Chromalite); as madrepérolas vermelhas com um brilho dourado em particular comercializadas pela Engelhard com a denominação Sunstone G012 (Gemtone); as madrepérolas cor-de-rosa em particular comercializadas pela Engelhard com a denominação Tan opal G005 (Gemtone); as madrepérolas pretas com um brilho dourado em particular comercializadas pela Engelhard com a denominação Nu antique bronze 240 AB (Timica), as madrepérolas azuis em particular comercializadas pela Merck com a denominação Matte blue (17433) (Microna), as madrepérolas brancas com um brilho prateado em particular comercializadas pela MERCK com a denominação Xirona Silver e as madrepérolas *orange pink golden green* em

particular comercializadas pela MERCK com a denominação Indian Summer (Xirona) e suas misturas.

A primeira composição e/ou o filme orgânico e/ou inorgânico de acordo com a presente invenção pode também conter corantes hidrossolúveis ou lipossolúveis em um teor situado no intervalo de 0,01 a 10% em peso, em particular, no intervalo de 0,01 a 5% em peso em relação ao peso total da primeira composição ou do filme orgânico e/ou inorgânico. Os corantes lipossolúveis são por exemplo Vermelho Sudão, DC Red 17, DC Green 6, β -caroteno, óleo de soja, Marrom Sudão, DC Yellow 11, DC Violet 2, DC Orange 5, amarelo quinoleína. Os corantes hidrossolúveis são, por exemplo, suco de beterraba, azul de metileno.

II) SUBSTÂNCIAS COM EFEITOS ESPECIAIS

A primeira composição e/ou o filme orgânico e/ou inorgânico de acordo com a presente invenção pode conter pelo menos uma substância com um efeito ótico específico, em particular, presente no filme flexível orgânico e/ou inorgânico. Esse efeito é diferente de um simples efeito de coloração convencional, ou seja, uniforme e estabilizado tais como o que é produzido pelos corantes convencionais descritos acima, por exemplo, os pigmentos monocromáticos. De acordo com a presente invenção, "estabilizado" significa desprovido de um efeito de variabilidade de cor com o ângulo de observação ou em resposta a uma mudança de temperatura.

Esta substância está presente em quantidade suficiente para produzir um efeito ótico que é perceptível a olho nu. Vantajosamente, é um efeito escolhido entre os efeitos goniocromáticos, metálicos e, em particular, espelho, foco frágil (*soft-focus*), arco-íris e/ou termocrômico e/ou fotocrômico. Por exemplo, essa substância pode ser escolhida entre as partículas com brilho metálico, corantes goniocromáticos, pigmentos difratantes, agentes termocrômicos e fotocrômicos, clareadores óticos, bem como fibras, em

particular fibras de interferência. Evidentemente, essas diversas substâncias podem ser combinadas de modo a produzir dois efeitos simultaneamente, ou mesmo um novo efeito de acordo com a presente invenção.

PARTÍCULAS COM UM BRILHO METÁLICO

5 Por "partículas com brilho metálico", entendem-se partículas cuja natureza, tamanho, estrutura e condição de superfície permitem que elas reflitam a luz incidente em particular de modo não-iridescente. As partículas que possuem uma superfície externa substancialmente plana são também apropriadas, e elas podem mais facilmente obter, se seu tamanho, sua
10 estrutura e sua condição de superfície permitir, uma reflexão especular intensa, que pode ser descrita como efeito de espelho.

As partículas com brilho metálico que podem ser usadas na presente invenção podem, por exemplo, refletir todos os componentes de luz visível sem absorver de modo significativo um ou mais comprimentos de onda.
15 A refletância espectral dessas partículas pode, por exemplo, ser superior a 70% na faixa de 400-700 nm, e de preferência pelo menos 80%, ou mesmo 90% ou 95%.

Essas partículas possuem geralmente uma espessura inferior a ou igual a 1 μm , em particular, inferior a ou igual a 0,7 μm , e em particular,
20 inferior a ou igual a 0,5 μm .

A proporção total de partículas com brilho metálico é em particular inferior a ou igual a 20% em peso e em particular inferior a ou igual a 10% em peso em relação ao peso total da primeira composição ou do filme orgânico e/ou inorgânico.

25 As partículas com brilho metálico que podem ser usadas na presente invenção são em particular escolhidas entre:

- as partículas de pelo menos um metal e/ou de pelo menos um derivativo metálico,

- as partículas que possuem um substrato, orgânico ou inorgânico, monomaterial ou multimaterial, revestido pelo menos parcialmente com pelo menos uma camada com brilho metálico, que compreende pelo menos um metal e/ou pelo menos um derivado metálico, e misturas das referidas partículas.

Entre os metais que podem estar presentes nas referidas partículas, pode-se citar, por exemplo, Ag, Au, Cu, Al, Ni, Sn, Mg, Cr, Mo, Ti, Zr, Pt, V, Rb, W, Zn, Ge, Te, Se e suas misturas ou ligas. Ag, Au, Cu, Al, Zn, Ni, Mo, Cr, e suas misturas ou ligas (por exemplo, bronzes e latões) são metais preferidos.

Por “derivados metálicos”, entendem-se compostos derivados de metais, em particular óxidos, fluoretos, cloretos e sulfetos.

Entre os derivados metálicos que podem estar presentes nas referidas partículas, pode-se citar em particular os óxidos de metal, por exemplo, os óxidos de titânio, em particular TiO_2 , de ferro, em particular Fe_2O_3 , de estanho, de cromo, sulfato de bário e os seguintes compostos: MgF_2 , CrF_3 , ZnS , ZnSe , SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , Y_2O_3 , SeO_3 , SiO , HfO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , MoS_2 e suas misturas ou ligas.

De acordo com uma primeira variante, as partículas com brilho metálico podem ser compostas de pelo menos um metal tal como definido anteriormente, de pelo menos um derivado metálico tal como definido anteriormente, ou de uma de suas misturas.

Essas partículas podem ser pelo menos parcialmente revestidas com uma camada de outra substância, por exemplo, de substância transparente tais como em particular colofônia, sílica, estearatos, polixilossanos, resinas poliéster, resinas epóxi, resinas poliuretano e resinas acrílicas.

Como exemplos dessas partículas, podem-se citar partículas de alumínio, tais como as comercializadas com as denominações STARBRITE

1200 EAC[®] pela SIBERLINE e METALURE[®] pela ECKART.

Pode-se também citar os pós metálicos de cobre ou de misturas de ligas tais como as referências 2844 comercializadas pela RADIUM BRONZE, os pigmentos metálicos tais como alumínio ou bronze, tais como os comercializados com as denominações ROTOSAFE 700 pela ECKART, as partículas de alumínio revestidas de sílica comercializadas com a denominação Visionaire BRIGHT SILVER pela ECKART e as partículas de ligas metálicas tais os pós de bronze (liga de cobre e zinco) revestidos de sílica comercializados com a denominação Visionaire Bright Natural Gold pela Eckart.

De acordo com uma segunda variante, essas partículas podem ser partículas que possuem um substrato e que vão ter, uma estrutura multicamada, por exemplo, bicamada. Esse substrato pode ser orgânico ou inorgânico, natural ou sintético, monomaterial ou multimaterial, maciço ou oco. Quando o substrato for sintético, ele pode ser produzido com uma forma que promova a formação de uma superfície refletente após o revestimento, em particular após o depósito de uma camada de substâncias com brilho metálico. O substrato pode, por exemplo, ter uma superfície plana e a camada de substâncias com brilho metálico pode ter uma espessura aproximadamente uniforme.

Em particular, o substrato pode ser escolhido entre os metais e os derivados metálicos tais como mencionados anteriormente, e também de vidros, cerâmicas, aluminas, sílicas, silicatos e em particular aluminossilicatos e borossilicatos, mica sintética tais como a fluoroflogopita, e suas misturas, essa lista não é limitativa.

A camada com brilho metálico pode revestir o total ou parcialmente, e essa camada pode ser pelo menos parcialmente recoberta com uma camada de outra substância, por exemplo, uma substância transparente em particular tal como mencionada anteriormente. De acordo com um modo

particular de realização, essa camada com brilho metálico reveste o substrato total, direta ou indiretamente, *i.e.* com interposição de pelo menos uma camada intermediária, metálica ou não-metálica.

Os metais ou derivados metálicos que podem usados na camada refletente são tais como definidos acima. Por exemplo, eles podem ser formados a partir de pelo menos um metal escolhido entre prata, alumínio, cromo, níquel, molibdênio, ouro, cobre, estanho, magnésio e suas misturas (ligas). São mais particularmente utilizados: prata, cromo, níquel, molibdênio, e suas misturas.

Como exemplos desse segundo tipo de partículas, podem-se citar mais particularmente:

As partículas de vidro revestidas com uma camada metálica, em particular as descritas nos documentos JP-A-09188830, JP-A-10158450, JP-A-10158541, JP-A-07258460 e JP-A-05017710.

Como exemplos dessas partículas com um substrato de vidro, podem-se citar as que são revestidas respectivamente com prata, ouro ou titânio, na forma de flocos, comercializadas pela Nippon Sheet Glass com as denominações MICROGLASS METASHINE. As partículas com um substrato de vidro revestidas com prata, na forma de flocos, são vendidas com a denominação MICROGLASS METASHINE REFSX 2025 PS pela TOYAL. As partículas com um substrato de vidro revestido com uma liga de níquel/cromo/molibdênio são vendidas com a denominação CRYSTAL STAR GF 550, GF 2525 por essa companhia. As que são revestidas com óxido de ferro marrom, ou com óxido de titânio, óxido de estanho ou suas misturas são comercializados com a denominação REFLECKS® pela ENGELHARD ou com a referência METASHINE MC 2080GP pela NIPPON SHEET GLASS.

Essas partículas de vidro revestidas de metal podem ser revestidas com sílica, tais como as que são comercializadas com a denominação METASHINE

series PSS1 ou GPS1 pela NIPPON SHEET GLASS.

As partículas de substrato de vidro esféricas, revestidas ou não-revestidas com metal são, em particular, vendidas com a denominação PRIZMALITE MICROSPHERE pela PRIZMALITE INDUSTRIES.

5 Os pigmentos das partículas com a denominação METASHINE 1080R comercializados pela NIPPON SHEET GLASS Co. LTD. são também apropriados para presente invenção. Esses pigmentos, mais particularmente descritos no pedido de JP 2001-11340, são flocos de C-GLASS que contêm 65 a 72% de SiO_2 , revestidos com uma camada de dióxido de titânio do tipo rutila
10 (TiO_2). Esses flocos de vidro possuem uma espessura média de 1 micron e um tamanho médio de 80 microns, conferindo uma razão de tamanho médio/espessura média de 80. Eles conferem reflexos azuis, verdes, amarelos ou prateados dependendo da espessura da camada de TiO_2 .

Outras partículas possuem um substrato borossilicato revestido
15 com prata, e são também chamadas "madrepérolas brancas".

As partículas com um substrato metálico tais como alumínio, cobre, bronze, na forma de flocos, são vendidas com o nome comercial STARBRITE pela SILBERLINE e com o nome VISIONAIRE pela ECKART.

As partículas que possuem um substrato de mica sintética
20 revestido com dióxido de titânio e, por exemplo, com um tamanho de partícula entre 80 e 100 μm , revestida com um substrato de mica sintética (fluoroflogopita) revestido com dióxido de titânio representam 12% do peso total da partículas, são vendidas com a denominação PROMINENCE pela NIHON KOKEN.

25 As partículas com brilho metálico podem também ser escolhidas entre partículas formadas por uma pilha de pelo menos duas camadas com índices refrativos diferentes. Essas camadas podem ser de natureza polimérica ou metálica e podem em particular incluir pelo menos uma camada polimérica.

Assim, as partículas com efeito metálico podem ser partículas derivadas de um filme polimérico multicamada. As substâncias para constituir as diversas camadas da estrutura multicamada são evidentemente escolhidas de modo a conferir às partículas assim formadas o efeito metálico desejado.

5 Essas partículas estão descritas em particular em WO 99/36477, US 6 299 979 e US 6 387 498 e são mais particularmente identificadas adiante na seção dos goniocromáticos.

PIGMENTOS REFRATORES

Por "pigmento refrator" entende-se, no sentido da presente
10 invenção, um pigmento capaz de produzir uma variação de cor de acordo com o ângulo de observação quando iluminado por luz branca, devido à presença de uma estrutura refratora de luz.

Um pigmento refrator pode compreender uma rede de refração capaz, por exemplo, de refratar um raio incidente de luz monocromática em
15 direções definidas.

A rede de refração pode compreender uma unidade que se repete regularmente, em particular, uma linha, e a distância entre duas unidades adjacentes é da mesma ordem de magnitude que o comprimento de onda da luz incidente.

20 Quando a luz incidente for policromática, a rede de refração vai separar os diferentes componentes espectrais da luz e produzir um efeito de arco-íris.

Em relação à estrutura dos pigmentos refratores, pode ser interessante consultar o artigo "Pigments Exhibiting Diffractive Effects" de
25 Alberto Argoitia e Matt Witzman, 2002, Society of Vacuum Coaters, 45th Annual Technical Conference Proceedings 2002.

O pigmento refrator pode ser produzido com unidades que possuem perfis diferentes, em particular triangular, simétrico ou assimétrico,

com intervalos, de largura constante ou variável, sinusoidal. A frequência espacial da rede e a profundidade das unidades serão selecionadas em relação com o grau de separação das várias ordens desejadas. A frequência pode variar, por exemplo, entre 500 e 3000 linhas por mm.

5 De preferência, as partículas do pigmento refrator possuem, cada uma, uma forma achatada, e estão em particular na forma de flocos.

A mesma partícula de pigmento pode ter duas redes de refração cruzadas, perpendiculares ou de outra forma.

A estrutura possível para o pigmento refrator pode compreender
10 uma camada de material refletente, coberta em pelo menos um lado com uma camada de uma substância dielétrica. Esta última pode conferir ao pigmento refrator rigidez e durabilidade melhoradas. A substância dielétrica pode ser escolhida, por exemplo, entre as seguintes substâncias: MgF_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , AlF_3 , CeF_3 , LaF_3 , NdF_3 , SmF_2 , BaF_2 , CaF_2 , LiF e suas combinações. A
15 substância dielétrica pode ser escolhida, por exemplo, entre os metais e suas ligas e também entre as substâncias refletentes não-metálicas. Entre os metais utilizáveis, pode-se citar Al, Ag, Cu, Au, Pt, Sn, Ti, Pd, Ni, Co, Rd, Nb, Cr e seus compostos, combinações ou ligas. Essa substância refratora pode, por si mesma, constituir o pigmento refrator, que será então monocamada

20 Como variante, o pigmento refrator pode compreender uma estrutura multicamada que possui um núcleo de uma substância dielétrica revestida com uma camada refletente em pelo menos um lado, ou mesmo encapsulando completamente o núcleo. A camada de substância dielétrica pode também recobrir a camada ou camadas refletentes. A substância
25 dielétrica utilizada é então, de preferência, inorgânica, e pode ser escolhida, por exemplo, entre os fluoretos metálicos, os óxidos metálicos, os sulfetos metálicos, os nitridos metálicos, os carbonetos metálicos e suas combinações. A substância dielétrica pode estar no estado cristalino, semicristalino ou

amorfo. A substância dielétrica, nessa configuração pode, por exemplo, ser escolhida entre as seguintes substâncias: MgF_2 , SiO , SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , WO , AlN , BN , B_4C , WC , TiC , TiN , N_4Si_3 , ZnS , partículas de vidro, partículas de carbono do tipo diamante e suas combinações.

5 O pigmento difratante utilizado pode ser escolhido em particular entre os descritos no pedido de patente US 2003/0031870 publicado em 13 de fevereiro de 2003.

Um pigmento difratante pode compreender, por exemplo, a seguinte estrutura: $\text{MgF}_2/\text{Al}/\text{MgF}_2$, e um pigmento difratante que possui essa estrutura é
10 comercializado com a denominação S PECTRAFLAIR 1 400 Pigment Silver pela FLEX PRODUCTS, ou SPECTRAFLAIR 1400 Pigment Silver FG. A proporção em peso de MgF_2 pode estar entre 80 e 95% do peso total do pigmento.

AGENTES COLORANTES GONIOCROMÁTICOS

No sentido da presente invenção, um agente goniocromático
15 colorante pode também apresentar uma mudança de cor, também chamada "efeito de cor" (*colour flop*), que depende do ângulo de observação, maior do que a encontrada com madrepérolas. Um ou mais agentes colorantes goniocromáticos podem ser usados simultaneamente.

O agente colorante goniocromático pode ser escolhido de modo
20 tal que ele apresente uma mudança de cor relativamente grande com o ângulo de observação.

O agente colorante goniocromático pode assim ser escolhido de modo a observar, para uma variação do ângulo de observação entre 0° e 80° sob iluminação a 45° , uma mudança de cor ΔE da composição cosmética,
25 medida no espaço colorimétrico CIE 1976, de pelo menos 2.

O agente colorante goniocromático pode também ser escolhido de modo a permitir observar, para iluminação a 45° e variação do ângulo de observação entre 0° e 80° , uma mudança D_h no ângulo de matiz de uma

composição cosmética, no plano CIE 1976, de pelo menos 30° e mesmo pelo menos 40° ou pelo menos 60°, e mesmo de pelo menos 100°.

O agente colorante gonocromático pode ser escolhido, por exemplo, entre as estruturas de interferência multicamadas e corantes e m
5 cristais líquidos.

No caso de uma estrutura multicamada, ela pode compreender, por exemplo, pelo menos duas camadas, e cada camada, independentemente ou não da(s) outra(s) camada(s), é feita por exemplo de pelo menos uma substância escolhida no grupo que compreende as seguintes substâncias:
10 MgF_2 , CeF_3 , ZnS , $ZnSe$, Si , SiO_2 , Ge , Te , Fe_2O_3 , Pt , Va , Al_2O_3 , MgO , Y_2O_3 , S_2O_3 , SiO , HfO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , TiO_2 , Ag , Al , Au , Cu , Rb , Ti , Ta , W , Zn , MoS_2 , criolita, ligas, polímeros e suas combinações.

A estrutura multicamada pode ou não apresentar, em relação à camada central, simetria em relação à natureza química das camadas
15 empilhadas.

As estruturas de interferência simétricas multicamada que podem ser usadas em composições feitas de acordo com a presente invenção são, por exemplo, as seguintes estruturas: $Al/SiO_2/Al/SiO_2/Al$, e os pigmentos que possuem essa estrutura são comercializados pela DUPONT DE NEMOURS;
20 $Cr/MgF_2/Al/MgF_2/Cr$: os pigmentos que possuem essa estrutura são comercializados com a denominação CHROMAFLAIR pela FLEX;
 $MoS_2/SiO_2/Al/SiO_2/MoS_2$; $Fe_2O_3/SiO_2/Al/SiO_2/Fe_2O_3$, e $Fe_2O_3/SiO_2/Fe_2O_3/SiO_2/Fe_2O_3$: os pigmentos que possuem essas estruturas são comercializados com a denominação SICOPEARL pela BASF; $MoS_2/SiO_2/mica-$
25 $óxido/SiO_2/MoS_2$; $Fe_2O_3/SiO_2/mica-óxido/SiO_2/Fe_2O_3$; $TiO_2/SiO_2/TiO_2$ e $TiO_2/Al_2O_3/TiO_2$; $SnO/TiO_2/SiO_2/TiO_2/SnO$; $Fe_2O_3/SiO_2/Fe_2O_3$; $SnO/mica/TiO_2/SiO_2/TiO_2/mica/SnO$: os pigmentos que possuem essas estruturas são comercializados com a denominação XIRONA pela MERCK (Darmstadt).

Como exemplos, desses pigmentos, podem-se citar os pigmentos de estrutura sílica / dióxido de titânio / óxido de estanho comercializados com o nome XIRONA MAGIC pela MERCK, os pigmentos de estrutura sílica / óxido de ferro marrom comercializados com o nome XIRONA INDIAN SUMMER pela MERCK e os
 5 pigmentos de estrutura sílica / dióxido de titânio / mica / óxido de estanho comercializados com o nome XIRONA CARIBBEAN BLUE pela MERCK. Pode-se também citar os pigmentos INFINITE COLORS da SHISEIDO. São obtidos diversos efeitos, dependendo da espessura e da natureza das diferentes camadas. Assim, com a estrutura $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ há uma transição entre verde dourado a
 10 vermelho acinzentado para as camadas SiO_2 de 320 a 350 nm; de vermelho a dourado para as camadas SiO_2 de 380 to 400 nm; de roxo a verde para as camadas SiO_2 de 410 a 420 nm; de cobre a vermelho para as camadas SiO_2 de 430 a 440 nm.

É também possível usar agentes colorantes gonocromáticos de
 15 estrutura multicamada que compreendem camadas poliméricas alternadas.

Para ilustrar as que podem constituir as diversas camadas de estrutura multicamada, pode-se citar, a título de lista não limitativa: polietileno naftalato (PEN) e seus isômeros, por exemplo, 2,6-, 1,4-, 1,5-, 2,7- e 2,3-PEN, polialquileno tereftalatos, poliimidas, polieterimidas, poliestirenos atáticos,
 20 policarbonatos, alquil polimetacrilatos e poliácridatos, poliestireno sindiotático (sPS), poli-alfa-metilestireno sindiotático, polidicloroestireno sindiotático, copolímeros e mistura de seus poliestirenos, derivados de celulose, polímeros polialquileno, polímeros fluorados, polímeros clorados, polissulfonas, polietersulfonas, poliácridonitrilas, poliamidas, resinas de silicone, resinas epóxi,
 25 acetato de polivinila, poliéter-amidas, resinas ionoméricas, elastômeros e poliuretanos. Os copolímeros são também apropriados, por exemplo, copolímeros de PEN (por exemplo, copolímeros de diácido 2,6-, 1,4-, 1,5-, 2,7-, e/ou 2,3- naftaleno carboxílico ou seus ésteres com (a) ácido tereftálico ou

seus ésteres; (b) ácido isoftálico ou seus ésteres; (c) ácido ftálico ou seus ésteres; (d) alceno glicóis; (e) cicloalceno glicóis (por exemplo ciclohexano dimetanol diol); (f) ácidos alceno dicarboxílicos; e/ou (g) ácidos cicloalceno dicarboxílicos, copolímeros de polialqueno tereftalatos e copolímeros estireno.

- 5 Além disso, cada camada individual pode incluir misturas de dois ou mais dos polímeros ou copolímeros citados anteriormente. As substâncias para constituir as diversas camadas da estrutura multicamada são evidentemente escolhidas de modo a conferir às partículas assim formadas o efeito ótico desejado.

Podem-se citar como exemplos de pigmentos com uma estrutura
10 polimérica multicamada, os comercializados pela 3M com a denominação COLOR GLITTER.

Os corantes na forma de cristais líquidos compreendem, por exemplo, silicones ou éteres de celulose, nos quais são enxertados grupos mesomórficos.

- 15 As partículas gonocromáticas na forma de cristal líquido utilizadas podem ser, por exemplo, as que são vendidas pela CHENIX e as que são comercializadas com a denominação HELICONE[®] HC pela WACKER.

Esses agentes podem também estar na forma de fibras gonocromáticas dispersadas. Essas fibras podem, por exemplo, ter um
20 tamanho entre 50 μm e 700 μm , por exemplo, de aproximadamente 300 μm .

Em particular, podem ser usadas fibras de interferência com estrutura multicamada. As fibras de polímero com estrutura multicamada estão descritas em particular nos documentos EP-A-921217, EP-A-686858 e US-A-5472798. A estrutura multicamada pode compreender pelo menos duas
25 camadas, e cada camada, independentemente ou não da outra camada ou camadas, é feita de pelo menos um polímero sintético. Os polímeros presentes nas fibras podem ter um índice refrativo situado no intervalo de 1,30 a 1,82 e de preferência no intervalo de 1,35 a 1,75. Os polímeros preferidos para

constituir as fibras são poliésteres tais como polietileno tereftalato, polietileno naftalato, policarbonato; polímeros acrílicos tais como polimetil metacrilato; poliamidas.

As fibras goniocromáticas com estrutura bicamada, polietileno tereftalato/nylon-6, são comercializados pela TEIJIN com a denominação MORPHOTEX.

Como variante, esse agente colorante goniocromático pode ser combinado com pelo menos um pigmento difratante.

A combinação dessas duas substâncias resulta em uma composição ou em um filme que apresenta variabilidade de cor aumentada, e que permite, portanto, que um observador perceba a mudança de cor, ou mesmo um movimento de cor, em diversas condições de observação e iluminação.

A razão de peso do pigmento difratante em relação ao agente colorante goniocromático situa-se preferência entre 85/15 e 15/85, mais preferencialmente entre 80/20 e 20/80, e mais preferencialmente ainda entre 60/40 e 40/60, por exemplo, da ordem de 50/50. Essa razão favorece a produção de um efeito de arco-íris duradouro e um efeito goniocromático duradouros.

CLAREADORES ÓTICOS

Os clareadores óticos são compostos conhecidos do técnico no assunto. Esses compostos estão descritos, em particular, em "Fluorescent Whitening Agents, Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer", vol 11, p. 227-241, 4th edition, 1994, Wiley. Eles podem ser definidos mais particularmente como compostos que essencialmente absorvem os raios UVA entre 300 e 390 nm e reemitem essencialmente entre 400 e 525 nm. Entre os clareadores óticos, podem-se citar mais particularmente os derivados de estilbeno, em particular os poliestiril estilbenos e os triazinil estilbenos, os

derivados cumarínicos, em particular, as hidroxycumarinas e as aminocumarinas, os derivados oxazol, benzoxazol, imidazol, triazol, pirazolina, os derivados do pireno e os derivados de porfirina e suas misturas.

Esses compostos são facilmente disponíveis comercialmente.

5 Pode-se citar, por exemplo:

- o derivado estilbênico de nafto-triazol vendido sob a denominação comercial "Tinopal GS", o di-estiril-4,4' bifenila di-sulfonato dissódico (nome CTFA: disodium distyrylbiphenyl disulfonate) vendido sob a denominação comercial "Tinopal CBS-X", o derivado catiônico de aminocumarina vendido sob a denominação comercial "Tinopal SWN CONC.",
10 o 4,4'-bis[(4,6-dianilino-1,3,5-triazin-2-il)amino]estilbeno-2,2'-dissulfonato de sódio vendido sob a denominação comercial "Tinopal SOP", o ácido 4,4'-bis-[(4-anilino-6-bis(2-hidroxietil)amino-1,3,5-triazin-2-il)amino]estilbeno-2,2'-dissulfônico vendido sob a denominação comercial "Tinopal UNPA-GX", o 4,4'-bis-[4-anilino-6-morfolina-1,3,5-triazin-2-il)amino]estilbeno vendido sob a
15 denominação comercial "Tinopal AMS-GX", o 4,4'-bis-[(4-anilino-6-(2-hidroxietil)metil amino-1,3,5-triazin-2-il)amino]estilbeno-2,2'-dissódio sulfonato vendido sob a denominação comercial "Tinopal 5BM-GX", todos eles pela CIBA Spécialités Chimiques,
- 20 - o 2,5 tiofeno di-il bis(5 terc-butil-1,3 benzoxazol) vendido sob a denominação comercial "Uvitex OB" pela CIBA,
- o derivado aniônico do di-aminoestilbeno em dispersão na água vendido sob a denominação comercial "Leucophor BSB liquide" pela CLARIANT,
- 25 - as lacas de clareador ótico vendidas sob a denominação comercial "COVAZUR" pela WACKHERR.

Os clareadores óticos utilizáveis na presente invenção podem também se apresentar em forma de copolímeros, por exemplo, de acrilatos

e/ou de metacrilatos enxertados por grupos clareadores óticos tais como descritos no pedido FR 9.910.942.

Eles podem ser usados como tais ou podem ser incorporados no filme na forma de partículas e/ou fibras revestidas com o referido clareador
5 ótico, tais como as descritas abaixo.

Em particular, podem-se usar fibras revestidas com clareador ótico, tais como as comercializados pela LCW sob a referência comercial Fiberlon 54 ZO3, que possuem um comprimento de aproximadamente 0,4 mm e a espessura de 0.5 denier.

10 **SUBSTÂNCIA COM EFEITO DE RELEVO:**

O efeito de relevo pode ou não ser associado com um efeito ótico. Uma substância desse tipo está geralmente presente em uma quantidade suficiente para conferir o efeito de relevo desejado que, é perceptível ao tato e mesmo a olho nu. Pode ser efeito áspero e/ou martelado.

15 **SUBSTÂNCIA QUE CONFERE UM ASPECTO ÁSPERO**

Assim, a folha flexível de acordo com a presente invenção é particularmente vantajosa para a fixação de partículas sólidas ou fibras em seu filme fornecendo dessa maneira uma maquilagem com um relevo original. Além disso, partículas de forma aproximadamente esférica ou oval podem conferir à
20 maquilagem um toque macio.

Vantajosamente, as partículas sólidas possuem uma forma aproximadamente esférica, para permitir que elas sejam bem distribuídas durante a aplicação na primeira camada.

As partículas sólidas usadas de acordo com a presente invenção
25 podem ter um tamanho médio na faixa de 2,5 a 5 mm, e de preferência de 50 µm a 2 mm. Quanto menores forem as partículas, mais satisfatórias serão suas propriedades duradouras. O uso de partículas é também compatível com a produção de padrões.

As partículas sólidas podem ser de qualquer substância que corresponda às propriedades de densidade definidas anteriormente. Por exemplo, as partículas sólidas podem ser de uma substância escolhida entre vidro, óxido de zircônio, carboneto de tungstênio, plásticos tais como poliuretanos, poliamidas, politetrafluoroetileno, polipropileno, metais tais como aço, cobre, latão, cromo; mármore, ônix, jade, madrepérola natural, pedras preciosas (brilhante, esmeralda, rubi, safira), ametista, água-marinha. São usadas de preferência contas de vidro, tais como as que são vendidas com a denominação "SILIBEADS[®]" pela SIGMUND LINDNER; essas contas possuem a vantagem adicional de conferir igualmente um efeito brilhante e cintilante à maquilagem. As partículas sólidas, deformáveis ou não, podem ser maciças ou ocas, incolores ou coloridas, revestidas ou não revestidas.

As fibras que podem ser usadas de acordo com a presente invenção podem ser fibras de origem sintética ou natural, inorgânica ou orgânica.

Por "fibra", entende-se um objeto com composição L e diâmetro D tal que L é muito maior do que D, e D é o diâmetro do círculo em que a seção transversal da fibra pode ser inscrita. Em particular, a razão L/D (ou fator de forma) é escolhida no intervalo de 3,5 a 2500, de preferência de 5 a 500, e mais preferencialmente de 5 a 150.

Em particular, elas podem ser fibras usadas na fabricação de têxteis e especialmente fibras de seda, algodão, lã, linho, fibras de celulose, em particular extraídas de madeira, vegetais ou algas, seda artificial (rayon), poliamida (Nylon[®]), viscose, acetato, em particular acetato de rayon, poli-(p-fenileno- tereftalamida) (ou aramida) em particular Kevlar[®], polímero acrílico, em particular, polimetil metacrilato ou poli(2-hidroxietil metacrilato), poliolefina e, em particular, polietileno ou polipropileno, vidro, sílica, carbono, em particular, na forma de grafite, politetrafluoroetileno (tais como Teflon[®]), colágeno

insolúvel, poliésteres, cloreto de polivinila ou vinilideno, álcool polivinílico, poliacrilonitrila, quitosana, poliuretano, polietileno ftalato, fibras formadas de misturas de polímero tais como as mencionadas anteriormente, tais como poliamida/poliéster fibras.

5

SUBSTÂNCIA QUE DÁ UM ASPECTO MARTELADO

Os inventores descobriram também que era possível incorporar, na folha flexível utilizada na presente invenção, uma substância que compreende uma mistura de sílica pirogênica, pigmentos metálicos e um composto organopolissiloxano para lhe conferir um aspecto martelado.

10

Essa mistura está descrita em particular no pedido de patente EP 1 040 813.

SUBSTÂNCIA COM EFEITO OLFATIVO

15

Vantajosamente, o filme orgânico e/ou inorgânico de acordo com a presente invenção pode também ser dotado de propriedades olfativas em particular por incorporação, no referido filme, pelo menos uma substância com um aroma doce ou um perfume.

O perfume pode ser escolhido entre qualquer substância odorífera bem conhecida do técnico no assunto, e em particular entre os óleos essenciais e/ou as essências.

20

Essa substância olfativa pode ser incorporada, se necessário, através de um solvente-plastificante.

Por “solvente-plastificante”, entende-se um composto que dissolve a substância olfativa pelo menos parcialmente e que é capaz de evaporar lentamente.

25

O solvente-plastificante pode ser escolhido entre os glicóis tais como dipropileno glicol, etildiglicol, n-propilglicol, n-butilglicol, metildiglicol, n-butildiglicol; os álcoois tais como ciclohexanol, etil-2 butanol, metóxi-3 butanol, etil-2 hexanol, fenoxietanol; os ésteres, tais como monoacetato de glicol, acetato de etilglicol, acetato

de n-butilglicol, acetato de etildiglicol, acetato de n-butildiglicol, abietato metila, miristato de isopropila, diacetato de propileno glicol, metil éster acetato de propileno glicol; éteres de glicol tais como metil éter de dipropileno glicol, butil éter de dipropileno glicol, sozinhos ou em mistura.

5 A folha flexível e/ou o adesivo pode também conter um ou mais aditivos de formulação comumente utilizados no campo cosmético e mais especialmente no campo da cosmética e/ou do cuidado das unhas. Eles podem ser escolhidos entre as vitaminas, os elementos traços, os emolientes, os agentes seqüestrantes, os agentes alcalinizantes ou acidificantes, os agentes molhantes, os espessantes, os
10 dispersantes, os agentes antiespumantes, os agentes de espalhamento, as co-resinas, os conservantes, os filtros UV, os ativos, os umectantes, os agentes neutralizantes, os estabilizantes, os antioxidantes e suas misturas.

Assim, eles podem incorporar, como ativos, agentes endurecedores ou fortalecedores para as matérias queratínicas, ativos que
15 promovem o crescimento das unhas tais como metilsulfonilmetano e/ou ativos para o tratamento de vários distúrbios localizados nas unhas, por exemplo, antimicóticos ou antimicrobianos.

As quantidades desses vários ingredientes são os convencionalmente utilizados nesse campo e representam, por exemplo, de
20 0,01 a 20% em peso, e em particular de 0,01 a 10% em peso em relação ao peso total da folha flexível e/ou do adesivo.

A presente invenção será ilustrada mais detalhadamente com o exemplo a seguir. Salvo indicação contrária, as quantidades mencionadas estão expressas em porcentagem de peso.

25

EXEMPLO:

Um artigo flexível de acordo com um modo particular de realização da presente invenção pôde ser produzido da seguinte maneira:

Artigo flexível que compreende uma camada de substância

polimérica resultante da evaporação de uma composição que compreende 20% de resina filmogênia de fenilsilicone DC217 Flake Resine, e uma mistura de solvente acetato de butila e acetato de etila (50/50) e 1% de pigmentos. O filme assim obtido é revestido com um adesivo: BIOPSA 7-4600 (da Dow Corning)

5 usado a 100%.

Um contra-adesivo fluorado é então aplicado na substância adesiva.

REIVINDICAÇÕES

1. MÉTODO PARA A MAQUILAGEM E/OU O CUIDADO DAS UNHAS, caracterizado pelo fato de que compreende colar na unha, por meio de um adesivo, uma folha flexível que compreende pelo menos uma camada
5 de pelo menos uma substância orgânica e/ou inorgânica, sendo que a substância orgânica e/ou inorgânica e/ou o adesivo contém pelo menos um composto de silicone, e a referida folha possui uma espessura situada entre 1 μ m e 2 mm e, de preferência, entre 1 μ m e 1 mm.
2. MÉTODO PARA A MAQUILAGEM E/OU O CUIDADO DAS
10 UNHAS, caracterizado pelo fato de que compreende colar na unha, por meio de um adesivo, uma folha flexível que compreende pelo menos uma camada de pelo menos uma substância orgânica e/ou inorgânica, sendo que a substância orgânica e/ou inorgânica e o adesivo contém, cada um, pelo menos um composto de silicone.
- 15 3. MÉTODO, de acordo com uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a folha, depois de ser aplicada na unha, pode ser removida por meio de um solvente que é capaz de dissolver, pelo menos parcialmente, a referida substância orgânica e/ou inorgânica e o adesivo.
- 20 4. MÉTODO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que a folha flexível possui uma primeira face destinada a ficar em contato com a unha, e uma segunda face oposta à primeira, em que o adesivo está disposto sobre a primeira face da folha de tal modo que esta seja auto-adesiva.
- 25 5. MÉTODO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que compreende:
 - a. aplicar pelo menos uma camada de uma composição líquida ou sólida que contém o referido adesivo na unha; e
 - b. aplicar, sobre a camada que contém o adesivo, uma face

da referida folha de modo a colá-la na unha.

6. MÉTODO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que a folha compreende uma primeira face destinada a ser colocada em contato com a unha, e uma segunda face oposta à primeira, em que o método compreende:

a. revestir a referida primeira face da folha com uma composição líquida ou sólida que contém o referido adesivo; e

b. colocar a primeira face assim revestida em contato com a unha, de modo a colar a referida folha na unha.

7. MÉTODO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que o composto de silicone representa de 5 a 100% em peso, de preferência, de 10 a 80% em peso, mais preferencialmente, de 15 a 50% em peso, e mais preferencialmente ainda, de 20 a 40% em peso, em relação ao peso total da camada que o contém o mesmo ou a camada do adesivo.

8. MÉTODO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que a substância orgânica e/ou inorgânica de uma folha compreende pelo menos um composto filmogênio de silicone.

9. MÉTODO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que o adesivo compreende pelo menos uma substância de silicone adesiva.

10. MÉTODO, de acordo com uma das reivindicações 1 ou 3 a 9, caracterizado pelo fato de que a substância orgânica e/ou inorgânica e o adesivo contêm, cada um, pelo menos um composto de silicone.

11. MÉTODO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de que o composto de silicone é escolhido entre os compostos de silicone filmogênicos, as substâncias de silicone que apresentam propriedades adesivas e suas misturas.

12. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que o composto filmogênio de silicone é escolhido entre as resinas de silicone, polímeros obtidos por união supramolecular, polímeros reticulados de silicone e polímeros híbridos orgânicos / de silicone obtidos por tecnologia sol gel, polímeros híbridos orgânicos/de silicone, dendrímeros de silicones e suas misturas.

13. MÉTODO, de acordo com uma das reivindicações 11 ou 12, caracterizado pelo fato de que o composto filmogênio de silicone é escolhido entre as resinas de silicone.

14. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que a resina de silicone é escolhida entre as resinas de fenilsilicone com grupos silanóis livres e suas misturas.

15. MÉTODO, de acordo com reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que a substância adesiva de silicone é escolhida entre as resinas de silicone e os elastômeros, os copolímeros híbridos orgânicos/de silicone e suas misturas.

16. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que a substância adesiva de silicone é escolhida entre as resinas de silicone sensíveis à pressão obtidas pela reação de uma resina de silicone, com grupos reativos terminais SiOH, e de um polímero poliorganossiloxano fluido com viscosidade de 1000 a 200.000 cSt que porta grupos reativos terminais SiOH.

17. MÉTODO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo fato de que o composto de silicone ser escolhido entre:

- as resinas de fenilsilicone com grupos silanóis livres,
- os chamados silicones elastoméricos reativos com "vulcanização à temperatura ambiente" com propriedades adesivas tais como:
 - os fluidos ou gomas de silicone que portam grupos

alcoxissilano, acetoxissilano(ou silanol) para reticulação/condensação *in situ* na presença de água e, eventualmente, um catalisador (por exemplo, um derivado de titânio),

- os fluidos ou gomas de silicone que portam Grupos SiH, designados "A", misturados com silicones com grupos CH=CH₂ insaturados, designados "B", sendo que os grupos A reagem (reticulação) com B no substrato por hidrossililação com um catalisador de platina ou estanho, e suas misturas.

18. MÉTODO PARA A MAQUILAGEM E/OU O CUIDADO DAS UNHAS, caracterizado pelo fato de que compreende colar na unha, por meio de um adesivo, uma folha flexível que compreende pelo menos uma camada de pelo menos uma substância orgânica e/ou inorgânica, sendo que a substância orgânica e/ou inorgânica e/ou o adesivo contém pelo menos um composto de silicone escolhido entre:

- as resinas de silicone sensíveis à pressão, obtidas pela reação de uma resina de silicone com grupos reativos terminais SiOH e de um polímero poliorganossiloxano fluido com viscosidade 1000 a 200.000 cSt, portando grupos reativos terminais SiOH,

- as resinas de fenilsilicone com grupos silanóis livres,
- os chamados silicones elastoméricos reativos com "vulcanização à temperatura ambiente" com propriedades adesivas e/ou filmogênicas tais como:

- os fluidos ou gomas de silicone que portam grupos alcoxissilano, acetoxissilano(ou silanol) para a condensação/reticulação *in situ* na presença de água e, eventualmente, um catalisador,

- os fluidos ou gomas de silicone que portam grupos SiH, designados "A", misturados com silicones com grupos CH=CH₂ insaturados, designados "B", em que os grupos A reagem (reticulação) com B no substrato

por hidrossililação com um catalisador de platina ou estanho,
e suas misturas.

19. MÉTODO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 18, caracterizado pelo fato de que a folha flexível que compreende pelo menos
5 uma substância orgânica e/ou inorgânica é um filme polimerizado/reticulado que resulta da polimerização/reticulação de uma composição reticulável e/ou um filme que resulta da evaporação da fase solvente orgânica ou aquosa de uma solução ou dispersão de pelo menos a referida substância orgânica e/ou inorgânica.

10 20. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de que a folha flexível possui um extrato seco superior a 80% e, em particular, superior ou igual a 85% em peso.

21. MÉTODO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 20, caracterizado pelo fato de que a folha flexível resulta de uma
15 polimerização/reticulação térmica, fotoquímica e/ou química de uma composição polimerizável/reticulável.

22. MÉTODO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 20, caracterizado pelo fato de que a folha flexível resulta da evaporação da fase solvente de uma solução ou dispersão de pelo menos uma substância
20 filmogênia orgânica e/ou inorgânica.

23. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo fato de que a substância orgânica e/ou inorgânica é escolhida entre os compostos de silicone filmogênicos e/ou os polímeros filmogênicos não siliconados.

25 24. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 23, caracterizado pelo fato de que o polímero filmogênio não siliconado é escolhido entre os homo- e co-polímeros ésteres e/ou amidas de ácidos (met)acrílicos, os homo- e co-polímero ésteres ou amidas vinílicos, as celuloses e derivados de celulose,

os poliuretanos, os poliuretanos acrílicos, as poliuréias, os poliuréia poliuretanos, os poliéster poliuretanos, os poliéter poliuretanos, os poliésteres, os poliéster-amidas, os poliésteres de cadeia alifática, os epóxidos, e os condensados de arilsulfonamida.

5 25. MÉTODO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 20, caracterizado pelo fato de que a folha flexível resulta da evaporação da fase aquosa de uma dispersão aquosa de partículas de polímero(s) filmogênio(s).

 26. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 25, caracterizado pelo fato de que a dispersão aquosa de partículas de polímero(s) filmogênio(s)
10 é um látex, um pseudolátex ou sua mistura.

 27. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 26, caracterizado pelo fato de que o referido polímero é escolhido entre os policondensados, os poliuretanos aniônicos, catiônicos, não-iônicos ou anfóteros, os poliuretano-acrílicos, os poliuretano-polivinilpirrolidonas, os poliéster-poliuretanos, os
15 poliéter-poliuretanos, as poliuréias, os poliuréia poliuretanos, os poliésteres, os poliéster amidas, os poliésteres de cadeia alifática, as poliamidas e as resinas epoxiéster, os polímeros ou copolímeros acrílicos e/ou vinílicos, os copolímeros de nitrocelulose/acrílicos, os polímeros que resultam da polimerização radicalar de um ou mais monômeros radicais dentro da superfície, e/ou parcialmente
20 dentro dela, de partículas preexistentes de pelo menos um polímero escolhido do grupo que compreende os poliuretanos, as poliuréias, os poliésteres e as poliésteramidas e/ou as alquidas.

 28. MÉTODO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 27, caracterizado pelo fato de que a substância adesiva contém um adesivo não-
25 siliconado.

 29. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 28, caracterizado pelo fato do adesivo não-siliconado ser escolhido entre os copolímeros que resultam da copolimerização de monômeros vinílicos com entidades

poliméricas, de copolímeros que possuem um esqueleto polimérico, com Tg variando de 0°C a 45°C, enxertados com cadeias derivadas de monômeros acrílicos e/ou metacrílicos e que possuem uma Tg que varia de 50°C a 200°C, e os poliisobutilenos com uma massa molar relativa Mv superior ou igual a 10.000 e inferior ou igual a 150.000.

30. MÉTODO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 29, caracterizado pelo fato de que a folha flexível e/ou o adesivo contém adicionalmente pelo menos um aditivo de formulação escolhido, em particular, entre as co-resinas, os plastificantes, os agentes de coalescência e os agentes de espalhamento.

31. MÉTODO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 30, caracterizado pelo fato de que a folha flexível e/ou a substância adesiva flexível contém, adicionalmente, pelo menos um corante.

32. MÉTODO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 31, caracterizado pelo fato de que a folha flexível e/ou o adesivo contém pelo menos uma substância com efeito ótico, efeito de relevo e/ou efeito olfativo.

33. MÉTODO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 31, caracterizado pelo fato de que o adesivo é transparente.

34. MÉTODO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 33, caracterizado pelo fato de que, após a aplicação do artigo na unha, a face do artigo oposta àquela que está em contato com a unha, é revestida com pelo menos uma camada de uma composição líquida que compreende um polímero filmogênio e um solvente orgânico.

35. ARTIGO PARA A MAQUILAGEM E/OU O CUIDADO DAS UNHAS, caracterizado pelo fato de que compreende uma folha flexível com pelo menos uma camada de pelo menos uma substância orgânica e/ou inorgânica, sendo que a referida folha possui uma primeira face adesiva com um adesivo, sendo destinada a ser colocada em contato com a unha, e uma

segunda face oposta à primeira, sendo que a substância orgânica e/ou inorgânica e/ou o adesivo contém pelo menos um composto de silicone, e a referida folha flexível possui uma espessura de 1 µm a 2 mm e, de preferência, de 1 µm a 1 mm.

5 36. ARTIGO PARA A MAQUILAGEM E/OU O CUIDADO DAS UNHAS, caracterizado pelo fato de que compreende uma folha flexível com pelo menos uma camada de pelo menos uma substância orgânica e/ou inorgânica, sendo que a referida folha possui uma primeira face adesiva com um adesivo, sendo destinada a ser colocada em contato com a unha, e uma
10 segunda face oposta à primeira, em que a substância orgânica e/ou inorgânica e/ou o adesivo contém, cada um, pelo menos um composto de silicone.

 37. ARTIGO PARA A MAQUILAGEM E/OU O CUIDADO DAS UNHAS, caracterizado pelo fato de que compreende uma folha flexível com pelo menos uma camada de pelo menos uma substância orgânica e/ou
15 inorgânica, sendo que a referida folha possui uma primeira face adesiva com um adesivo, sendo destinada a ser colocada em contato com a unha, e uma segunda face oposta à primeira, em que a substância orgânica e/ou inorgânica e/ou o adesivo contém pelo menos um composto de silicone escolhido entre:

 - as resinas de silicone sensíveis à pressão obtidas pela reação
20 de uma resina de silicone com grupos reativos terminais SiOH e de um polímero poliorganossiloxano fluido com uma viscosidade de 1000 a 200.000 cSt portando grupos reativos terminais SiOH,

 - as resinas de fenilsilicone com grupos silanóis livres,

 - os chamados silicones elastoméricos reativos com “vulcanização
25 à temperatura ambiente” com propriedades adesivas e/ou filmogênicas tais como:

 - os fluidos ou gomas de silicone que portam grupos alcoxissilano, acetoxissilano(ou silanol) para a condensação/reticulação *in situ*

na presença de água e, eventualmente, um catalisador,

- os fluidos ou gomas de silicone que portam grupos SiH, designados "A", misturados com silicones com grupos CH=CH₂ insaturados, designados "B", sendo que os grupos A reagem (reticulação) com B no substrato por hidrossililação com um catalisador de platina ou estanho, e suas misturas.

38. ARTIGO, de acordo com uma das reivindicações 35 a 37, caracterizado pelo fato de que compreende adicionalmente um filme protetor em contato com a primeira face da folha flexível, que deve ser removida antes de colocar o artigo na unha.

39. ARTIGO, de acordo com a reivindicação 38, caracterizado pelo fato de que a face do filme protetor em contato com a primeira face da folha é recoberta com uma substância não-aderente, em particular siliconizada.

40. ARTIGO, de acordo com reivindicação 35, caracterizado pelo fato de que a substância orgânica e/ou inorgânica e o adesivo contêm, cada um, pelo menos um composto de silicone.

41. ARTIGO, de acordo com a reivindicação 40, caracterizado pelo fato de que a substância orgânica e/ou inorgânica é uma resina de silicone escolhida entre as resinas de fenilsilicone com grupos SiOH livres e suas misturas.

42. ARTIGO, de acordo com uma das reivindicações 38 ou 39, caracterizado pelo fato de que o adesivo é escolhido entre as resinas e os elastômeros de silicone, os copolímeros híbridos orgânicos/de silicone e suas misturas.

43. ARTIGO, de acordo com a reivindicação 42, caracterizado pelo fato de que o adesivo é escolhido entre as resinas de silicone sensíveis à pressão obtidas por reação de uma resina de silicone com grupos reativos terminais SiOH e de um polímero poliorganossiloxano fluido com uma

viscosidade de 1000 a 200.000 cSt que porta grupos reativos terminais SiOH.

44. KIT PARA A MAQUILAGEM E/OU O CUIDADO DAS UNHAS, caracterizado pelo fato de que compreende:

a) uma folha flexível com pelo menos uma camada de pelo menos
5 uma substância orgânica ou inorgânica, sendo que a referida folha flexível possui uma primeira face destinada a ser colocada em contato com a unha, e uma segunda face oposta à primeira, em que a referida folha possui uma espessura de 1 μ m a 2 mm e, de preferência, de 1 μ m a 1 mm.

b) uma composição líquida ou sólida que contém pelo menos um
10 adesivo, sendo que o adesivo e /ou a substância orgânica e/ou inorgânica contém pelo menos um composto de silicone.

45. KIT, de acordo com reivindicação 44, caracterizado pelo fato de que a substância orgânica e/ou inorgânica e o adesivo contém pelo menos um composto de silicone.

15 46. KIT, de acordo com a reivindicação 45, caracterizado pelo fato de que a substância orgânica e/ou inorgânica é uma resina de silicone escolhida entre as resinas de fenilsilicone com grupos SiOH livres e suas misturas.

47. KIT, de acordo com uma das reivindicações 45 ou 46, caracterizado pelo fato de que o adesivo é escolhido entre as resinas e os
20 elastômeros de silicone, os copolímeros híbridos orgânicos/de silicone e suas misturas.

48. KIT, de acordo com reivindicação 47, caracterizado pelo fato de que o adesivo é escolhido entre as resinas de silicone sensíveis à pressão obtidas por reação de uma resina de silicone, com grupos reativos
25 terminais SiOH, e de um polímero poliorganossiloxano fluido com viscosidade de 1000 a 200.000 cSt que portam grupos reativos terminais SiOH.

RESUMO**“MÉTODOS PARA A MAQUILAGEM E/OU O CUIDADO DAS UNHAS,
ARTIGOS PARA A MAQUILAGEM E/OU O CUIDADO DAS UNHAS E KIT
PARA A MAQUILAGEM E/OU O CUIDADO DAS UNHAS”**

5 A presente invenção refere-se a um método para a maquilagem
e/ou o cuidado das unhas que compreende colar na unha, por meio de adesivo,
uma folha flexível que compreende pelo menos uma camada de pelo menos
uma substância orgânica e/ou inorgânica, sendo que a substância orgânica ou
inorgânica e/ou o adesivo contêm pelo menos um composto de silicone, e a
10 referida folha possui uma espessura de 1 μm a 2 μm . A presente invenção trata
também de um kit para a maquilagem e/ou o cuidado das unhas, bem como de
um artigo para a maquilagem e/ou o cuidado das unhas.