



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 323 012**

51 Int. Cl.:
A61K 8/18 (2006.01)
A61Q 3/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05762561 .8**
96 Fecha de presentación : **17.05.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1746969**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **31.01.2007**

54 Título: **Película de esmalte de uñas reticulada.**

30 Prioridad: **19.05.2004 FR 04 51005**
29.06.2004 US 583486 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.07.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.07.2009

73 Titular/es: **L'ORÉAL**
14, rue Royale
75008 Paris, FR

72 Inventor/es: **Ilekti, Philippe**

74 Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

ES 2 323 012 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 323 012 T3

DESCRIPCIÓN

Película de esmalte de uñas reticulada.

5 La presente invención se refiere a un artículo flexible destinado a ser aplicado sobre las uñas para su maquillaje y/o su cuidado.

10 Habitualmente, el maquillaje de las uñas o de las uñas postizas se realiza con la ayuda de composiciones líquidas de maquillaje, también denominadas comúnmente esmalte de uñas. Este esmalte de uñas se aplica generalmente en forma de capas superpuestas en la superficie de la uña a maquillar, respetando una etapa de secado intermedio entre cada capa de esmalte aplicado. Realmente, este modo de maquillaje no resulta totalmente satisfactorio.

En primer lugar, su aplicación necesita cierto tiempo.

15 Por otro lado, este tipo de maquillaje implica ser repetido a corto plazo debido a su duración insuficiente. En efecto, muy rápidamente, generalmente al cabo de tres a cinco días, el esmalte aplicado se escama y su brillo disminuye. Es entonces necesario proceder a una etapa de desmaquillaje y repetir una nueva operación de maquillaje.

20 Por último, las fórmulas de esmaltes de uñas implican generalmente el uso de disolventes volátiles que generan, durante la aplicación, un olor desagradable.

25 Ya se han propuesto varias alternativas para intentar evitar, por lo menos en parte, los inconvenientes citados anteriormente. Así, se han propuesto unos productos de maquillaje de las uñas en forma de kit de dos composiciones líquidas de esmalte de uñas. Sin embargo, la mejora de la duración se adquiere, en este caso, en detrimento de las condiciones de aplicación que multiplican por dos el número de capas a aplicar.

30 Otra alternativa ha consistido en desarrollar unas composiciones de esmalte de uñas a base de dispersión de polímeros en fase acuosa, y por lo tanto satisfactorias en el plano olfativo. Desafortunadamente, los esmaltes correspondientes parecen presentar una duración insuficiente en el tiempo.

35 La presente invención prevé proponer un modo de maquillaje y/o de cuidado de las uñas o de las uñas postizas que sea precisamente, por oposición a las formulaciones líquidas habituales de tipo esmalte de uñas, fácil y cómodo en términos de aplicación, dotado de una duración en el tiempo significativamente mejorada y de un contenido claramente reducido de disolvente(s) orgánico(s).

Más precisamente, la presente invención se refiere según un primero de sus aspectos, a un artículo flexible destinado a ser aplicado sobre unas uñas y/o unas uñas postizas para su maquillaje y/o su cuidado, que comprende:

- 40 - por lo menos una capa adhesiva que permite la fijación del artículo sobre la uña, y
- por lo menos una película reticulada, en particular coloreada o transparente, como se describe en la reivindicación 1 y en la reivindicación 2.

45 En una variante, el artículo puede comprender una superposición de por lo menos dos, incluso más, películas reticuladas diferentes.

En particular, una de ellas, generalmente la que está en contacto con la capa adhesiva, puede ser coloreada y la otra transparente.

50 Según otra variante de la invención, el artículo puede comprender además entre la capa adhesiva y la película reticulada por lo menos una película de esmalte coloreado. Dicha película puede derivar de la evaporación de la fase disolvente orgánica o acuosa de una disolución o de una dispersión, generalmente coloreada, de por lo menos un polímero filmógeno. Este polímero filmógeno se puede seleccionar en particular de entre la nitrocelulosa o unos ésteres de celulosa.

55 Según esta variante de la invención, la película reticulada es preferentemente transparente.

60 Tal como se usa en la presente memoria, el término "transparente" significa que el revestimiento reticulado tiene un índice HAZE BYK de menos de 5 tal como se mide con un medidor de brillo de tipo KYKHAZEGLOSS.

Según un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de un artículo flexible de maquillaje y/o de cuidado de las uñas que comprende por lo menos las etapas que consisten en superponer sobre un soporte amovible:

- 65 a) por lo menos una capa de una composición a base de por lo menos un material adhesivo, y
- b) por lo menos una capa de una composición reticulable, realizándose la reticulación de dicha composición consecutivamente al depósito de ésta de manera que se obtiene una película reticulada.

ES 2 323 012 T3

Según una primera variante de la invención, el procedimiento comprende por lo menos las etapas que consisten en:

- a) depositar sobre un soporte amovible por lo menos una capa de una composición que contiene por lo menos un material adhesivo,
- b) depositar sobre dicha capa adhesiva por lo menos una capa de una composición reticulable,
- c) reticular dicha composición con el fin de obtener una película reticulada, y
- d) si es necesario, secar por lo menos parcialmente dicho artículo.

Según una segunda variante de la invención, el procedimiento comprende por lo menos las etapas que consisten en:

- a) depositar sobre un soporte amovible por lo menos una capa de una composición reticulable,
- b) reticular dicha composición con el fin de obtener una película reticulada,
- c) si es necesario, secar por lo menos parcialmente dicha película,
- d) depositar sobre dicha película obtenida en c) por lo menos una capa de una composición que contiene por lo menos un material adhesivo,
- e) si es necesario, secar por lo menos parcialmente dicho artículo,
- f) recubrir la capa adhesiva obtenida en e) con un soporte amovible y, llegado el caso,
- g) recuperar dicho artículo mediante el pelado de la película reticulada del soporte en a).

Según otra variante de la invención, dicho procedimiento comprende además por lo menos una etapa que consiste en formar entre la capa adhesiva y la película reticulada, una película de esmalte coloreado.

Según un tercer aspecto, la presente invención se refiere a un producto de maquillaje y/o de cuidado de las uñas y/o de las uñas postizas que comprende en un acondicionamiento, sustancialmente estanco al aire, por lo menos un artículo según la invención, siendo el acondicionamiento tal que el artículo se encuentra conservado en una forma parcialmente seca.

En el sentido de la presente invención, por la expresión “parcialmente seco” se entiende calificar el hecho de que el artículo obtenido después de la formación de la película reticulada no está totalmente exento del disolvente residual. En particular, posee un contenido en materia seca inferior a 80%, en particular inferior a 75% y más particularmente inferior a 70% en peso con relación a su peso total.

Según un modo de realización particular, este acondicionamiento comprende un depósito, como por ejemplo un bolsillo, flexible o no, apropiado para contener de manera estanca un producto para preservar dicho artículo de un secado total y prematuro antes de su uso. Más precisamente, el acondicionamiento es estanco al aire y/o a los disolventes.

Según un cuarto aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de un producto tal como se ha definido anteriormente que comprende las etapas que consisten en superponer sobre un soporte amovible:

- por lo menos una capa de una composición a base de por lo menos un material adhesivo,
- por lo menos una capa de una composición reticulable, realizándose la reticulación de forma consecutiva al depósito de dicha composición,
- si es necesario, el secado parcial de dicho artículo así obtenido, y
- el acondicionamiento de dicho artículo en un estado parcialmente seco en el seno de un acondicionamiento sustancialmente estanco al aire.

Según este modo de realización, el artículo adquiere un aspecto totalmente seco, y por lo tanto su forma definitiva sólo después de la aplicación sobre la uña, mediante la simple exposición al aire ambiente.

Según un quinto aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de maquillaje y/o de cuidado de las uñas que comprende el hecho de aplicar sobre una uña la cara adhesiva de un artículo según la invención.

De manera general, el artículo según la presente invención se presenta en forma de una película.

ES 2 323 012 T3

En el sentido de la presente invención el término “flexible” califica una flexibilidad suficiente de esta película, es decir, propicia a unas deformaciones mecánicas de tipo estiramiento para ajustarla a la superficie de una uña. Esta deformabilidad se caracteriza en particular por el parámetro de deformación a la ruptura ϵ_r , expuesto a continuación.

5 El artículo según la invención se diferencia en particular de un artículo de tipo uña postiza que se caracteriza por una rigidez incompatible con dicha deformación mecánica.

Otra diferencia entre el artículo de acuerdo con la invención y una uña postiza reside en la sensibilidad de este artículo frente a unos disolventes orgánicos polares de tipo acetona, éster y/o alcohol corto. En efecto, la película
10 reticulada que se encuentra en la cara externa del artículo según la invención, es decir, no adherente a la uña, posee una aptitud para aumentar de volumen y por lo tanto de peso cuando entra en contacto con uno de estos disolventes. Una uña postiza está totalmente desprovista de dicha sensibilidad. Esta aptitud para hincharse, manifestada por el artículo según la invención, es precisamente ventajosa para su eliminación cuando éste se aplica en la superficie de
15 simple desmaquillaje con la ayuda de un disolvente habitual, por oposición a una uña postiza que se retira. Así, el artículo según la invención se puede desmaquillar ventajosamente mediante unos disolventes orgánicos y en particular por los acetatos de alquilo y sus mezclas.

El artículo según la invención presenta además una duración en el tiempo significativa y en particular en la escala
20 de por lo menos una semana. Así, es resistente al agua, a las fricciones y a los choques, y no presenta ningún desgaste ni escamas significativos en este tiempo.

El artículo según la invención se puede usar con fines de maquillaje, en cuyo caso comprende generalmente por lo
25 menos una película reticulada coloreada o con fines de protección frente a una película de esmalte. En esta alternativa, comprende generalmente una película reticulada transparente.

I. Artículo según la invención

30 El artículo según la invención se puede caracterizar por un extracto seco elevado. En efecto, la cantidad de materia seca es superior a 80%, y en particular superior a 85% y en particular superior a 90% en peso con relación al peso total del artículo. Dicho de otra manera, la cantidad de disolvente volátil es inferior a 20%, en particular inferior a 15% y más particularmente inferior a 10% en peso con relación al peso total del artículo.

35 Sin embargo, según otro modo de realización privilegiado, el artículo según la invención puede presentarse ventajosamente en forma parcialmente seca. En este caso particular, el artículo está acondicionado en un depósito tal como por ejemplo un bolsillo, flexible o no, suficientemente estanco para preservar este aspecto parcialmente seco. Es sólo en el momento de su uso, y por consiguiente durante su puesta en contacto con el aire, cuando el artículo se seca
40 totalmente para adquirir el contenido de materia seca descrita anteriormente.

En un producto según la invención, el artículo según la invención posee ventajosamente un contenido de materia
seca inferior a 80%, en particular inferior a 75% y más particularmente inferior a 70% en peso con relación al su peso total. Por otra parte, dicho artículo puede poseer un contenido en materia seca superior a 60%, en particular superior
45 a 65% en peso con relación a su peso total. Dicho artículo, cuando se extrae del acondicionamiento de un producto según la invención y se expone al aire ambiente, adquiere un estado seco tal como se ha definido anteriormente al cabo de 24 h.

Preferentemente, la cantidad de materia seca, comúnmente denominada “extracto seco” de los artículos según la
50 invención, se mide mediante el calentamiento de la muestra por unos rayos infrarrojos de $2 \mu\text{m}$ a $3,2 \mu\text{m}$ de longitud de onda. Las sustancias contenidas en dichas películas que poseen una presión de vapor elevada, se evaporan bajo el efecto de esta radiación. La medición de la pérdida de peso de la muestra permite determinar el “extracto seco” del artículo. Esas mediciones se realizan mediante un desecador de infrarrojos comercial LP16 de Mettler. Esta técnica se describe perfectamente en la documentación del aparato suministrado por Mettler.

55 El protocolo de medición es el siguiente.

Se depositan aproximadamente 10 g de muestra de un artículo sobre una copela metálica. Ésta, después de la
60 introducción en el desecador, se somete a una consigna de temperatura de 120°C durante una hora. La masa húmeda de la muestra, que corresponde a la masa inicial y la masa seca de la muestra, que corresponde a la masa después de la exposición a la radiación, se miden mediante una balanza de precisión.

El contenido en materia seca se calcula de la siguiente manera:

65
$$\text{Extracto seco} = 100 \times (\text{masa seca} / \text{masa húmeda})$$

ES 2 323 012 T3

Recuperación con agua

El artículo según la invención se puede caracterizar en el estado seco por una recuperación con agua llevada a 25°C inferior o igual a 20%, en particular inferior o igual a 16%, y en particular inferior a 10%.

Según la presente solicitud, se entiende mediante la expresión “recuperación con agua” el porcentaje de agua absorbida por el artículo después de 60 minutos de inmersión en agua, a 25°C (temperatura ambiente). La recuperación con agua se mide para unos trozos de aproximadamente 1 cm² cortados en el artículo seco. Se pesan (medición de la masa M1) y después se sumergen en agua durante 60 minutos; tras la inmersión, el trozo de película se seca para eliminar el excedente de agua en superficie y después se pesa (medición de la masa M2). La diferencia M2 - M1 corresponde a la cantidad de agua absorbida por la película.

La recuperación con agua es igual a $[(M2 - M1) / M1] \times 100$, y se expresa en porcentaje de peso con relación al peso de la película.

Módulo de conservación E'

Por otro lado, el artículo según la invención es ventajosamente una película que tiene un módulo de conservación E' superior o igual a 1 MPa, comprendido en particular entre 1 MPa y 5.000 MPa, en particular superior o igual a 5 MPa, comprendido en particular entre 5 y 1.000 MPa, y más particularmente superior o igual a 10 MPa, por ejemplo comprendido entre 10 a 500 MPa, a una temperatura de 30°C y una frecuencia de 0,1 Hz.

La medición del módulo de conservación se lleva a cabo mediante DMTA (Dynamical and Mechanical Temperature Analysis o Análisis dinámico y mecánico en temperatura).

Se efectúan unos ensayos de viscoelasticometría con un aparato DMTA de Polymer TA Instruments (modelo DMA2980), sobre una muestra del artículo. Se cortan las probetas (por ejemplo mediante troqueladora). Éstas tienen típicamente un espesor de aproximadamente 150 μm, una anchura de 5 a 10 mm y una longitud útil de aproximadamente 10 a 15 mm.

Las mediciones se llevan a cabo a una temperatura constante de 30°C.

La muestra se solicita en tracción y en pequeñas deformaciones (se le impone por ejemplo un desplazamiento sinusoidal de ± 8 μm) durante un barrido de frecuencia, estando la frecuencia comprendida entre 0,1 y 20 Hz. Se trabaja así en el campo lineal, bajo débiles niveles de deformación.

Estas mediciones permiten determinar el módulo complejo $E^* = E' + iE''$ de la película de composición ensayada, siendo E' el módulo de conservación y E'' el módulo denominado de pérdida.

Deformación y/o energía a la ruptura

Ventajosamente, los artículos según la invención poseen una deformación a la ruptura ϵ_r superior o igual a 5%, comprendida en particular entre 5 y 500%, preferentemente superior o igual a 15%, comprendida en particular entre 15 y 400% y/o una energía a la ruptura por unidad de volumen W_r superior o igual a 0,2 J/cm³, comprendida en particular entre 0,2 y 100 J/cm³, preferentemente superior a 1 J/cm³, comprendida en particular entre 1 y 50 J/cm³.

La deformación a la ruptura y la energía a la ruptura por unidad de volumen se determinan mediante unos ensayos de tracción llevados a cabo sobre una película reticulada de aproximadamente 200 μm de espesor.

Para realizar estos ensayos, el artículo se corta en probetas halteras de longitud útil 33 ± 1 mm, y de anchura útil 6 mm. La sección (S) de la probeta se define entonces como: S = anchura X espesor (cm²); esta sección se utilizará para el cálculo de la tensión.

Los ensayos se llevan a cabo, por ejemplo, en un aparato de tracción comercializado con la denominación Lloyd® LR5K. Las mediciones se llevan a cabo a temperatura ambiente (20°C).

Las probetas se estiran a una velocidad de desplazamiento de 33 mm/min., lo que corresponde a una velocidad de 100% de alargamiento por minuto.

Se impone por lo tanto una velocidad de desplazamiento y se mide simultáneamente el alargamiento ΔL de la probeta y la fuerza F necesaria para imponer este alargamiento. A partir de estos datos ΔL y F se determinan los parámetros tensiones σ y deformación ϵ .

Se obtiene así una curva de tensión $\sigma = (F/S)$ en función de la deformación $\epsilon = (\Delta L/L_0) \times 100$, siendo el ensayo llevado hasta la ruptura de la probeta, siendo L₀ la longitud inicial de la probeta.

ES 2 323 012 T3

La deformación a la ruptura ϵ_r es la deformación máxima de la muestra antes del punto de ruptura (en %).

La energía a la ruptura por unidad de volumen W_r en J/cm^3 se define como la superficie bajo esta curva tensión/deformación tal que:

$$W_r = \int_0^{\epsilon_r} \sigma \cdot \epsilon \cdot d\epsilon$$

Película reticulada

Tal como se ha precisado anteriormente la película según la invención se deriva de una reticulación.

En el sentido de la presente invención, una película calificada de reticulada puede estar total o parcialmente reticulada.

En el caso de una reticulación parcial, ésta es evidentemente suficiente para formar la película esperada.

Esta reticulación se puede llevar a cabo así por vía térmica, fotoquímica y/o química, en presencia o no de un catalizador. La realización de esta reticulación depende de las competencias del experto en la materia.

Evidentemente, los compuestos usados para la reticulación se seleccionan, en particular según la naturaleza de las funciones reactivas que poseen respectivamente, para ser capaces de interactuar en las condiciones de la reacción de reticulación considerada.

- Según una primera variante, la reacción de reticulación se parece a una reacción de poliadición o policondensación realizada en presencia o en ausencia de catalizador.

En este caso particular, la composición reticulable contiene por lo menos un sistema reactivo constituido por:

- por lo menos un primer compuesto (A) que comprende por lo menos dos funciones X, y
- por lo menos un segundo compuesto (B) que comprende por lo menos dos funciones Y, reactivas frente a unas funciones X.

Ventajosamente, el sistema reactivo posee una funcionalidad media (número total de las funciones X e Y/número total de las moléculas de compuestos (A) y (B)) superior a 2 con el fin de procurar una red tridimensional.

Más particularmente, para la obtención de un efecto de reticulación satisfactorio, la funcionalidad media del sistema reactivo puede ser por lo menos igual a 2,2 y más particularmente estar comprendida entre 2,5 y 100.

Los compuestos (A) y (B) pueden ser de origen orgánico y en particular de tipo oligómero, polímero y/o copolímero, o de naturaleza inorgánica, al estilo, por ejemplo, de una partícula mineral, en cuyo caso poseen en superficie las dos funciones X o Y necesarias.

Las funciones X e Y reactivas unas frente a otras se seleccionan de entre unas funciones denominadas reactivas y unas funciones que comprenden por lo menos un hidrógeno lábil.

Más precisamente, las funciones reactivas se seleccionan de entre las funciones isocianatos, epóxidos y los dobles enlaces etilénicos, y las funciones con hidrógeno(s) lábil(es) son del tipo carboxílico, alcohol en particular fenólico, amina primaria o secundaria, amida, aminoalcohol y/o tiol.

Más particularmente, los compuestos (A) y (B) usados, poseen respectivamente por lo menos dos funciones denominadas reactivas y en particular de tipo epóxido y/o isocianato, y por lo menos dos funciones con hidrógeno(s) lábil(es), en particular de tipo amina o aminoalcohol, y se pueden seleccionar en particular de entre los compuestos citados anteriormente.

Por ejemplo, X puede ser una función epóxido y/o isocianato, e Y se puede seleccionar de entre una función ácido carboxílico y/o una función anhídrido y/o una función amina y/o una función tiol y/o una función hidroxilo, en particular fenólico.

ES 2 323 012 T3

Los compuestos con funciones isocianatos

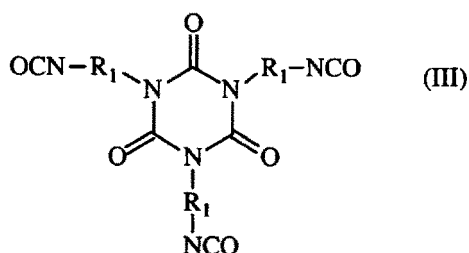
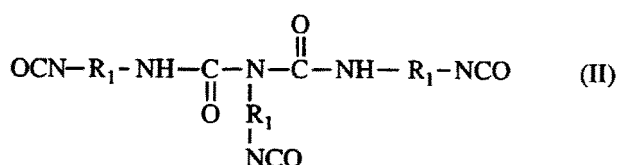
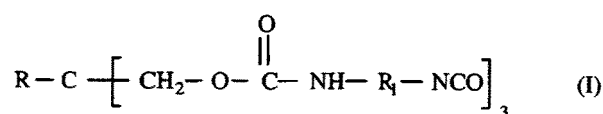
Los compuestos que comprenden por lo menos dos funciones isocianato libres son conocidos en la técnica. Puede tratarse de poliisocianatos, incluyendo unos diisocianatos o triisocianatos, que pueden tener una masa molecular inferior a 500.000, en particular inferior a 10.000. Estos poliisocianatos se obtienen generalmente por poliadición, policondensación y/o injerto, que contienen por lo menos dos funciones isocianatos, o bien en los extremos de cadena o bien en unos grupos laterales.

Los poliisocianatos pueden ser lineales, ramificados, alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos.

Entre los compuestos de este tipo que se pueden utilizar, se pueden citar:

a) Los diisocianatos que comprenden de 4 a 50 átomos de carbono, en particular de 4 a 30, tales como el 1,4-tetrametilendiisocianato, el 1,6-hexametilendiisocianato, el 2,6- y 2,4-toluendiisocianato, el difenilmetandiisocianato, y el isoforonodiisocianato,

b) Los triisocianatos de fórmula:



en las que R es un radical alquilo que comprende de 1 a 30 átomos de carbono, representando independientemente cada R₁ un radical divalente hidrocarbonado lineal, ramificado o cíclico que tiene de 2 a 30 átomos de carbono,

c) los policondensados con grupos isocianato terminales o laterales en particular tales como los poliuretanos y/o poliureas (incluyendo los copolímeros secuenciados que comprenden por lo menos una secuencia poliuretano y/o poliurea, y por lo menos una secuencia poliéter, poliéster, polisiloxano, alquido o poliacrilato), así como los poliésteres, poliamidas, poliepóxidos, poliéteres, perfluoropoliéteres, y

d) los polímeros que resultan de la copolimerización de monómeros vinílicos, alílicos y/o (met)acrílicos y de comonómeros con insaturación etilénica que comprenden una función isocianato libre tal como el metacrilato de 2-isocianato de etilo.

Como poliisocianato, se puede usar en particular el DESMODUR[®]N de la compañía BAYER, el TOLONATE[®] HDB-LV de la compañía RHODIA.

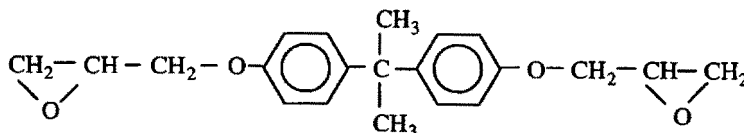
Los compuestos con funciones epóxidos

Los compuestos que comprenden por lo menos dos funciones epóxidos son asimismo conocidos en el estado de la técnica. Pueden ser de cualquier naturaleza química. Puede tratarse de diepóxidos o de poliepóxidos de bajas masas (inferiores o iguales a 5.000), o bien de oligómeros o de polímeros de cualquier naturaleza química, obtenidos mediante poliadición, policondensación y/o injerto, que contienen por lo menos dos funciones epóxidos libres, o bien en los extremos de cadenas, o bien en grupos laterales.

ES 2 323 012 T3

Se pueden citar a título de ejemplos de dichos compuestos:

- a) el diglicidiléter de bisfenol A que resulta de la condensación entre el bisfenol A y la epiclorhidrina, de estructura



- b) las resinas diepoxi que resultan en particular de la condensación superior entre el éter diglicídico de bisfenol A y la epiclorhidrina,
- c) las resinas epoxiéster de extremos α,ω -diepoxi que resultan en particular de la condensación de un diácido carboxílico que tiene en particular de 2 a 60 átomos de carbono con un exceso estequiométrico de los compuestos a) o b),
- d) las resinas epoxiéteres de extremos α,ω -diepoxi que resultan en particular de la condensación de un diol que tiene en particular de 2 a 60 átomos de carbono con un exceso estequiométrico de los compuestos a) o b),
- e) los aceites naturales o sintéticos que contienen por lo menos dos grupos epóxidos, como por ejemplo el aceite de soja epoxidado, el aceite de lino epoxidado, el aceite de vernonia, descritos en particular en la solicitud EP-A-645 134,
- f) los oligómeros o polímeros que resultan de la copolimerización de monómeros insaturados o vinílicos, alílicos y/o (met)acrílicos, y de comonómeros de insaturación etilénica que comprenden una función epóxido libre (tal como el metacrilato de glicidilo), y
- g) los demás policondensados de grupos epoxi terminales y/o laterales tales como los poliésteres, poliesteramidas, poliamidas, alquidos, poliuretanos y/o poliureas, poliéteres y perfluoropoliéteres o siliconas.

Unos polímeros con funciones epoxi se comercializan con las denominaciones CYRACURE[®] UVR-6110, CYRACURE[®] UVR-6105, CYRACURE[®] ERL-4221E, CYRACURE[®] ERL-4206, CYRACURE[®] UVR 6128, CYRACURE[®] UVR 6216 por la compañía UNION CARBIDE, DER[®] 439 por la compañía DOW CHEMICAL, los EPIKATES[®] 828, 1001, 1004, 1007 de la compañía SHELL, ARALDITE[®] ECN1299 de la compañía CIBA-GEIGY, los EPOXYNOVOLACS[®] de la compañía DOW CHEMICAL.

Los compuestos de dobles enlaces etilénicos

Los compuestos que contienen unos dobles enlaces etilénicos pueden ser de cualquier naturaleza química. Se pueden seleccionar en particular de entre:

- a) los poliéteres con insaturación(es) etilénica(s).

Se trata de un grupo de polímeros de tipo poliéster que presentan uno o varios dobles enlaces etilénicos repartidos de manera aleatoria en la cadena principal del polímero.

Estos poliésteres insaturados se obtienen mediante policondensación de una mezcla:

- de diácidos carboxílicos alifáticos lineales o ramificados o cicloalifáticos que comprenden en particular de 3 a 50 átomos de carbono, preferentemente de 3 a 20 átomos de carbono, tales como el ácido adípico o el ácido sebáico, de diácidos carboxílicos aromáticos que tienen en particular de 8 a 50 átomos de carbono, preferentemente de 8 a 20 átomos de carbono, tales como los ácidos ftálicos, en particular el ácido tereftálico, y/o de diácidos carboxílicos que proceden de dímeros de ácidos grasos con insaturaciones etilénicas tales como los dímeros de los ácidos oleico o linoleico descritos en la solicitud EP-A-959 066 (párrafo [0021]) comercializados con las denominaciones Pripol[®] por la compañía Unichema o Empol[®] por la compañía Henkel, debiendo estar todos estos diácidos libres de dobles enlaces etilénicos polimerizables,
- de dioles alifáticos lineales o ramificados o cicloalifáticos que comprenden en particular de 2 a 50 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 20 átomos de carbono, tales como el etilenglicol, el dietilenglicol, el propilenglicol, el 1,4-butanodiol o el ciclohexanodimetanol, de dioles aromáticos que tienen de 6 a 50 átomos de carbono, preferentemente de 6 a 20 átomos de carbono tales como el bis-

ES 2 323 012 T3

fenol A, el bisfenol B, y/o de dímeros dioles que proceden de la reducción de los dímeros de ácidos grasos tal como se han definido anteriormente, y

- de uno o varios diácidos carboxílicos o sus anhídridos que comprenden por lo menos un doble enlace etilénico polimerizable, y que tienen de 3 a 50 átomos de carbono, preferentemente de 3 a 20 átomos de carbono, tales como el ácido maleico, el ácido fumárico o el ácido itacónico.

b) los poliéteres con grupos (met)acrilato laterales y/o terminales:

Se trata de un grupo de polímeros de tipo poliéster obtenidos mediante policondensación de una mezcla:

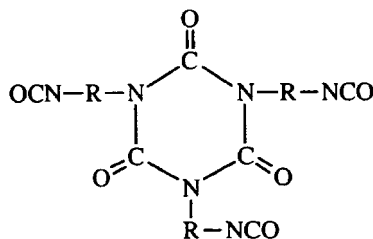
- de diácidos carboxílicos alifáticos lineales o ramificados o cicloalifáticos que comprenden en particular de 3 a 50 átomos de carbono, preferentemente de 3 a 20 átomos de carbono, tales como el ácido adípico o el ácido sebácico, de diácidos carboxílicos aromáticos que tienen en particular de 8 a 50 átomos de carbono, preferentemente de 8 a 20 átomos de carbono, tales como los ácidos ftálicos, en particular el ácido tereftálico, y/o de diácidos carboxílicos que proceden de dímeros de ácidos grasos con insaturación etilénica tales como los dímeros de los ácidos oleico o linoleico descritos en la solicitud EP-A-959 066 (párrafo [0021]) comercializados con las denominaciones Pripol[®] por la compañía Unichema o Empol[®] por la compañía Henkel, debiendo estar todos estos diácidos libres de dobles enlaces etilénicos polimerizables,
- de dioles alifáticos lineales o ramificados o cicloalifáticos que comprenden en particular de 2 a 50 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 20 átomos de carbono, tales como el etilenglicol, el dietilenglicol, el propilenglicol, el 1,4-butanodiol o el ciclohexanodimetanol, de dioles aromáticos que tienen de 6 a 50 átomos de carbono, preferentemente de 6 a 20 átomos de carbono tales como el bisfenol A, el bisfenol B, y
- de por lo menos un monoéster de ácido (met)acrílico o de un diol o poliol que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 6 átomos de carbono, tales como el (met)acrilato de 2-hidroxietilo, el (met)acrilato de 2-hidroxipropilo y el metacrilato de glicerol.

Estos poliésteres difieren de los descritos anteriormente en el punto a) porque los dobles enlaces etilénicos no están situados en la cadena principal sino sobre unos grupos laterales o en el extremo de las cadenas. Estos dobles enlaces etilénicos son los de los grupos (met)acrilato presentes en el polímero.

Dichos poliésteres están comercializados por ejemplo por la compañía UCB con las denominaciones EBECRYL[®] (EBECRYL[®] 450: masa molar 1.600, 6 funciones acrilato por molécula de media, EBECRYL[®] 652: masa molar 1.500, 6 funciones acrilato por molécula de media, EBECRYL[®] 800: masa molar 780, 4 funciones acrilato por molécula de media, EBECRYL[®] 810: masa molar 1.000, 4 funciones acrilato por molécula de media, EBECRYL[®] 50.000: masa molar 1.500, 6 funciones acrilato por molécula de media).

c) los poliuretanos y/o poliureas con grupos (met)acrilato obtenidos en particular por policondensación:

- de diisocianatos, triisocianatos y/o poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos que tienen en particular de 4 a 50, preferentemente de 4 a 30 átomos de carbono, tales como el hexametilendiisocianato, el isoforonodiisocianato, el toluendiisocianato, el difenilmetandiisocianato o los isocianuratos de fórmula:



que resultan de la trimerización de 3 moléculas de diisocianatos OCN-R-CON, en la que R es un radical hidrocarbonado lineal, ramificado o cíclico que comprende de 2 a 30 átomos de carbono;

- de polioles, en particular de dioles, libres de insaturaciones etilénicas polimerizables, tales como el 1,4-butanodiol, el etilenglicol o el trimetilolpropano, y/o de poliaminas, en particular de diaminas, alifáticas, cicloalifáticas y/o aromáticas que tienen en particular de 3 a 50 átomos de carbono, tales como la etilendiamina o la hexametildiamina, y

ES 2 323 012 T3

- de por lo menos un monoéster de ácido (met)acrílico y de un diol o poliol que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 6 átomos de carbono, tales como el (met)acrilato de 2-hidroxietilo, el (met)acrilato de 2-hidroxipropilo y el metacrilato de glicerol.

5 Dichos poliuretanos/poliureas con grupos acrilatos se comercializan, por ejemplo, con la denominación de SR 368 (tris(2-hidroxietil)isocianurato-triacrilato) o CRAYNOR[®] 435 por la compañía CRAY VALLEY, o con la denominación EBECRYL[®] por la compañía UCB (EBECRYL[®] 210: masa molar 1.500, 2 funciones acrilato por molécula, EBECRYL[®] 230: masa molar 5.000, 2 funciones acrilato por molécula, EBECRYL[®] 270: masa molar 1.500, 2 funciones acrilato por molécula, EBECRYL[®] 8402: masa molar 1.000, 2 funciones acrilato por molécula, EBECRYL[®] 8804: masa molar 1.300, 2 funciones acrilato por molécula, EBECRYL[®] 220: masa molar 1.000, 6 funciones acrilato por molécula, EBECRYL[®] 2220: masa molar 1.200, 6 funciones acrilato por molécula, EBECRYL[®] 1290: masa molar 1.000, 6 funciones acrilato por molécula, EBECRYL[®] 800: masa molar 800, 6 funciones acrilato por molécula).

15 Se pueden citar asimismo los poliuretanos alifáticos diacrilato hidrosolubles comercializados con las denominaciones EBECRYL[®] 2000, EBECRYL[®] 2001 y EBECRYL[®] 2002, y los poliuretanos diacrilato en dispersión acuosa comercializados con las denominaciones comerciales IRR[®] 390, IRR[®] 400, IRR[®] 422, IRR[®] 424 por la compañía UCB.

20 d) los poliéteres con grupos (met)acrilato obtenidos por esterificación, por el ácido (met)acrílico, unos grupos hidroxilo terminales de homopolímeros o de copolímeros de alquilenglicoles en C₁₋₄, tales como el polietilenglicol, el polipropilenglicol, los copolímeros de óxido de etileno y de óxido de propileno que tienen preferentemente una masa molecular media en peso inferior a 10.000, el trimetilolpropano polietoxilado o polipropoxilado.

25 Unos polioxiéteres-di(met)acrilato de masa molar apropiada son comercializados por ejemplo con las denominaciones SR 259, SR 344, SR 610, SR 210, SR 603 y SR 252 por la compañía CRAY VALLEY o con la denominación EBECRYL[®] 11 por UCB. Unos triacrilatos de trimetilolpropano polietoxilado son comercializados por ejemplo con las denominaciones SR 454, SR 498, SR 502, SR 9035, SR 415 por la compañía CRAY VALLEY o con la denominación EBECRYL[®] 160 por la compañía UCB. Unos triacrilatos de trimetilolpropano polipropoxilado son comercializados por ejemplo con las denominaciones SR 492 y SR 501 por la compañía CRAY VALLEY.

e) los epoxiacrilatos obtenidos mediante reacción entre:

35 - por lo menos un diepóxido seleccionado por ejemplo de entre:

1) el éter diglicídico de bisfenol A,

40 2) una resina diepoxi que resulta de la reacción entre el éter diglicídico de bisfenol A y la epíclorhidrina,

3) una resina epoxiéster con extremos α,ω -diepoxi que resulta de la condensación de un diácido carboxílico que tiene de 3 a 50 átomos de carbono con un exceso estequiométrico de 1) y/o 2), y

45 4) una resina epoxiéter con extremos α,ω -diepoxi que resulta de la condensación de un diol que tiene de 3 a 50 átomos de carbono con un exceso de estequiométrico de 1) y/o 2),

50 5) los aceites naturales o sintéticos que contienen por lo menos 2 grupos epóxido, tales como el aceite de soja epoxidado, el aceite de lino epoxidado y el aceite de vernonia epoxidado,

6) un policondensado fenol-formaldehído (resina Novolac[®]), cuyos extremos y/o grupos laterales han sido epoxidados, y

55 - uno o más ácidos carboxílicos o poliácidos carboxílicos que comprenden por lo menos un doble enlace etilénico en alfa del grupo carboxílico tal como el ácido (met)acrílico, el ácido crotónico o los monoésteres de ácido (met)acrílico, y de un diol o poliol que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 6 átomos de carbono tales como el (met)acrilato de 2-hidroxietilo.

60 Dichos polímeros son comercializados por ejemplo con las denominaciones SR 349, SR 601, CD 541, SR 602, SR 9036, SR 348, CD 540, SR 480, CD 9038 por la compañía CRAY VALLEY, con las denominaciones EBECRYL[®] 600 y EBECRYL[®] 609, EBECRYL[®] 150, EBECRYL[®] 860, EBECRYL[®] 3702 por la compañía UCB y con las denominaciones PHOTOMER[®] 3005 y PHOTOMER[®] 3082 por la compañía HENKEL.

65 f) los poli(met)acrilatos de alquilo en C₁₋₅₀ que comprenden por lo menos dos funciones de doble enlace etilénico contenidos por las cadenas hidrocarbonadas laterales y/o terminales.

ES 2 323 012 T3

Dichos copolímeros son comercializados por ejemplo con las denominaciones IRR[®] 375, OTA[®] 480 y EBECRYL[®] 2047 por la compañía UCB.

g) los poliorganosiloxanos con grupos (met)acrilato o (met)acrilamida en particular obtenidos respectivamente

- por esterificación, por ejemplo de ácido (met)acrílico y de poliorganosiloxanos, en particular de polidimetilsiloxanos (PDMS), que contienen unos grupos hidroxilo terminales y/o laterales,
- por amidificación, por ejemplo de ácido (met)acrílico y de poliorganosiloxanos portadores de grupos amina primaria o secundaria laterales y/o terminales.

Entre los PDMS hidroxilados se pueden citar los PDMS que comprenden por lo menos dos grupos hidroxialquilo en C₁₋₆ y los dimeticona-copolioles con unos grupos hidroxilo laterales o terminales.

Unos polidimetilsiloxanos α,ω -dihidroxilados esterificables son comercializados con las denominaciones TEGOMER[®] H-Si 2111 y TEGOMER[®] H-Si 2311 por la compañía GOLDSCHMIDT. Unos polidimetilsiloxanos α,ω -diacrilato están disponibles en la compañía SHIN-ETSU con las referencias X-22-164 B y X-22-164C.

Como PDMS aminados, se pueden citar en particular unos PDMS que comprenden por lo menos 2 grupos aminoalquilo en C₁₋₁₀, por ejemplo la silicona aminada comercializada con la denominación Q2-8220 por la compañía DOW CORNING.

Ventajosamente, los polímeros siliconados de este grupo se usan en mezcla con uno o varios polímeros de los demás grupos a) a f) descritos anteriormente, en particular para modificar el carácter hidrófobo de la composición final.

h) los perfluoropoliéteres con grupos acrilato en particular obtenidos por esterificación, por ejemplo por el ácido (met)acrílico, de perfluoropoliéteres que contienen unos grupos hidroxilo laterales y/o terminales.

Dichos perfluoropoliéteres α,ω -dioles se describen en particular en el documento EP-A-1 057 849 y son comercializados por la compañía AUSIMONT con la denominación FOMBLIN[®] Z DIOL.

i) los dendrímeros y polímeros hiperramificados que contienen unos grupos terminales (met)acrilato o (met)acrilamida en particular obtenidos respectivamente por esterificación o acidificación de dendrímeros y de polímeros hiperramificados con funciones terminales hidroxilo o amina, por ácido (met)acrílico.

Los dendrímeros (del griego *dendron* = árbol) son unas moléculas polímeras "arborescentes", es decir, muy ramificadas inventadas por D.A. Tomalia y su equipo a principios de los años 90 (Donald A. Tomalia *et al.*, *Angewandte Chemie, Int. Engl. Ed.*, vol. 29, n° 2, páginas 138 - 175). Se trata de estructuras construidas alrededor de un motivo central generalmente polivalente. Alrededor de este motivo central, se encadenan, según una estructura perfectamente determinada, unos motivos ramificados de alargamiento de cadena dando lugar así a unas macromoléculas simétricas, monodispersadas que tienen una estructura química y estereoquímica bien definida. Unos dendrímeros de tipo poliamidoamina están comercializados por ejemplo con la denominación STARBUST[®] por la compañía DENDRITECH.

Los polímeros hiperramificados son unos policondensados, generalmente de tipo poliéster, poliamida o polietilenamina, obtenidos a partir de monómeros multifuncionales, que tienen una estructura arborescente similar a la de los dendrímeros pero mucho menos regular que ésta (véanse por ejemplo los documentos WO-A-93/17060 y WO 96/12754).

La compañía PERSTORP comercializa con la denominación BOLTORN[®] unos poliésteres hiperramificados. Se pueden encontrar con la denominación COMBURST[®] de la compañía DENDRITECH unas polietilenaminas hiperramificadas. Unas poli(esteramidas) hiperramificadas con extremos hidroxilo se comercializan por la compañía DSM con la denominación HYBRANE[®].

Estos dendrímeros y polímeros hiperramificados o amidificados por el ácido acrílico y/o metacrílico se distinguen de los polímeros descritos en los puntos a) a h) anteriores por el gran número de dobles enlaces etilénicos presentes.

Esta funcionalidad elevada, lo más frecuentemente superior a 5, los hacen particularmente útiles permitiéndoles desempeñar una función de "nudo de reticulación", es decir, de sitio de reticulación múltiple.

Compuestos que contienen por lo menos dos funciones con hidrógeno(s) lábil(es)

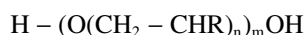
Los compuestos que contienen por lo menos dos funciones con hidrógeno lábil usados en la presente invención son asimismo conocidos. Puede tratarse de compuestos orgánicos de baja masa molecular o bien de oligómeros o de polímeros sintéticos, obtenidos por poliadición, policondensación y/o injerto, o de polímeros naturales modificados químicamente.

ES 2 323 012 T3

Según la presente invención, las funciones con hidrógeno lábil se seleccionan preferentemente de entre las funciones amina primaria (-NH₂), amina secundaria (>NH), hidroxilo (-OH), ácido carboxílico (-COOH) o tiol (-SH).

- Cuando la función con hidrógeno lábil es una función hidroxilo, se pueden citar como familias de compuestos los dioles y polioles, seleccionados preferentemente de entre:

- 1) los dioles alifáticos que contienen un grupo hidroxilo tales como 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,2-pentanodiol, 1,4-pentanodiol, etc.
- 2) los polioles tales como los polialquilen-éteres-polioles cuya estructura se describiría mediante la fórmula:



siendo:

- R un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que contiene de 1 a 5 carbonos,
- N un número entero de 1 a 6, y
- M un número entero de 1 a 100.

Se pueden citar en particular los poli(oxitetraetilen)glicol, poli(oxi-1,2-propilen)glicol, poli(oxi-1,2-butilen)glicol, etc.

- Cuando la función con hidrógeno lábil es una función amina (NH₂), puede tratarse de una diamina, una poliaminas, un aminoalcohol, un oligómero o un polímero con grupos aminas, seleccionados en particular de entre:

- 1) las diaminas alifáticas, cicloalifáticas o aromáticas que tienen en particular de 2 a 60 átomos de carbono, tal como la etilendiamina, el 1,2-diaminopropano, el 1,3-diaminopropano, el 1,4-diaminobutano, el 1,2-diamino-2-metilpropano, el 1,6-diaminohexano, el 1,10-diaminododecano, la isoforonodiamina, la amantano-diamina, la 2,6-diaminopiridina, o las diaminas obtenidas por modificación de los extremos de ácidos grasos dímeros,
- 2) las aminas multifuncionales que tienen más de dos grupos aminas tales como la melanina, la 2,4,6-triaminopirimidina, la 3,3'-diaminobencidina o la 2,4,5,6-tetraaminopirimidina,
- 3) los oligómeros portadores de por lo menos dos grupos aminas tales como las diaminas de óxidos de polialquileno JEFFAMINE[®] de TEXACO (polieterdiaminas),
- 4) los dendrímeros o polímeros hiperramificados cuyos extremos de cadenas son unas aminas primarias, en particular las poliamidoaminas tales como las vendidas con la denominación STARBUST[®] por la compañía DENDRITECH. Los polímeros hiperramificados son unos policondensados generalmente de tipo polietilenamina obtenidos a partir de monómeros multifuncionales, que tienen una estructura arborescente similar a la de los dendrímeros pero mucho menos regular que ésta.

- Cuando el compuesto es un oligómero o polímero (homopolímero o copolímero) portador de funciones con hidrógeno lábil, éstas pueden estar situadas en los extremos y/o lateralmente a las cadenas. Se pueden citar como familias de compuestos unos copolímeros, bloques o no, acrílicos que resultan de la polimerización de monómero que comprenden unas funciones etilénicas insaturadas tales como el ácido (met)acrílico con un monómero alquil-éster del ácido (met)acrílico (metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, etc.), unos monómeros vinílicos tales como el estireno, el alfametilostireno, el viniltolueno, etc., los poliuretanos, los poliésteres, los policondensados de cualquier naturaleza portadores de grupos hidroxilos y en particular las poliamidas obtenidas por condensación de un exceso de diamina o de diácido o de diol.

Unos ejemplos particulares de compuestos portadores de funciones con hidrógenos lábiles son: los alquilenglicoles en C₁₋₄, el glicerol, el trimetilolpropano, el pentaeritritol, los poli(alquilen)glicoles tales como el polietilenglicol o polipropilenglicol, o unos copolímeros de éstos, el producto de condensación de propilenglicol y de trimetilolpropano, el aceite de ricino, el fitantriol, los azúcares y carbohidratos tales como la sacarosa o la celulosa, la etilendiamina, el 1,3-diaminopropano, la lisina, el amino-2-metil-2-propanol-1, las poli(alquilenoxi)diaminas tales como los productos JEFFAMINE[®] comercializados por la compañía TEXACO, la nitrocelulosa, los ésteres de celulosa, en particular los que tienen un grado de sustitución inferior a 3, tales como el acetobutirato de celulosa y el acetopropionato de celulosa, los éteres de celulosa tales como la hidroxietilcelulosa, la carboximetilcelulosa, la hidroxipropilcelulosa o la etilcelulosa, las resinas poliésteres, siliconas, perfluoropoliésteres, alquidos y policetonas con extremos hidroxilados, el poli(alcohol vinílico) y los copolímeros a base de alcohol vinílico, los copolímeros de alcohol alílico, los copolímeros a base de (met)acrilato de hidroxialquilo en C₂₋₁₀, tal como el (met)acrilato de 2-

ES 2 323 012 T3

hidroxietilo o de 2-hidroxipropilo, vendidos en particular con la denominación JONCRYL®SCX 910 por la compañía JOHNSON POLYMER o con la denominación CRODOPLAST® AC 5725 por la compañía CRODA, los copolímeros a base de vinilamina o de alilamina, las siliconas y los perfluoroéteres con extremos amina primaria o secundaria, los dendrímeros o polímeros hiperramificados con extremos hidroxilo o amina primaria tales como los poliésteres hiperramificados con extremos hidroxilo comercializados por la compañía PERSTORP con las denominaciones BOLTORN® H40 TMP CORE y HBP POLYOL® 3G (descritos en las solicitudes internacionales WO 93/17060 y WO 96/12754), o también los dendrímeros de tipo poliamida-aminas con extremos amina primaria descritos en el artículo de Tomalia, *Angewandte Chemie, Int. Engl. Ed.*, Vol. 28, nº 2, páginas 138-175.

Conviene asimismo a la invención unos compuestos que contienen por lo menos dos funciones de naturalezas distintas, a la imagen por ejemplo de las resinas. Puede tratarse en particular:

- de las resinas alquidos, y en particular de los oligómeros procedentes de la condensación de compuestos que contienen unas funciones hidroxilos (alcohol, diol, etc.), con unos compuestos que contienen unas funciones ácidos carboxílicos.

Así, las resinas alquidos comprenden unas funciones con hidrógenos lábiles tales como unas funciones hidroxilos y/o unas funciones amidas y/o unas funciones ácidos carboxílicos y/o unas funciones reactivas tales como unas funciones etilénicas insaturadas (procedentes de un alcohol o un ácido graso que tiene una cadena alquilo que comprende una función etilénica insaturada). Estas resinas se pueden usar como compuesto A o B para ser reticulado en presencia de un compuesto que comprende una función reactiva tal como un isocianato, una función epóxido o co-reticulada bajo UV con otro compuesto que comprende unas funciones etilénicas insaturadas.

- Unas resinas aminoplast que resultan de la condensación de un compuesto que tiene una función aldehído con un compuesto que tiene una función amina o amida.

Se pueden citar, por ejemplo, las reacciones de condensación del formaldehído, acetaldehído, benzaldehído con una urea, una melamina. Las resinas aminoplast preferidas proceden de la condensación de una función alcohol y formaldehído con una función urea, melamina.

Según una segunda variante de la invención, la reticulación se realiza por vía fotoquímica y usan por lo menos dos compuestos (A) y (B) que poseen unas funciones de tipo dobles enlaces insaturados, en presencia de un fotoceador.

Según esta variante, los compuestos (A) y (B) se seleccionan de manera que forman un sistema reactivo cuya valencia media del sistema es superior a 2.

Se denomina valencia de un compuesto el número de uniones covalentes que puede establecer con estos compuestos que le están asociados. Se define la valencia media como igual a la relación de la suma de las valencias de todos los compuestos (A) y (B) dividida por el número total de compuestos (A) y (B)

$$V_m = \frac{\sum nivi}{\sum ni}$$

Según esta variante de la invención, los compuestos (A) o (B) pueden ser un compuesto que comprende una función de tipo doble enlace insaturado y en particular tal como se han definido anteriormente, y/o un monómero con insaturación etilénica.

Como monómeros con insaturación etilénica que tienen por lo menos un grupo ácido o monómero portador de grupo ácido, se pueden usar unos ácidos carboxílicos insaturados α,β -etilénicos tales como el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido crotónico, el ácido maleico, el ácido itacónico. Se usan en particular el ácido (met)acrílico y el ácido crotónico, y más particularmente el ácido (met)acrílico.

Los ésteres de monómeros ácidos se seleccionan ventajosamente de entre los ésteres del ácido (met)acrílico (también denominados (met)acrilatos), en particular unos (met)acrilatos de alquilo, en particular de alquilo en C₁-C₂₀, más particularmente en C₁-C₈, unos (met)acrilatos de arilo, en particular de arilo en C₆-C₁₀, unos (met)acrilatos de hidroxialquilo, en particular de hidroxialquilo en C₂-C₆.

Entre los (met)acrilatos de alquilo, se pueden citar el metacrilato de metilo, el metacrilato de etilo, el metacrilato de butilo, el metacrilato de isobutilo, el metacrilato de etil-2-hexilo, el metacrilato de laurilo.

Entre los (met)acrilatos de hidroxialquilo, se pueden citar el acrilato de hidroxietilo, el acrilato de 2-hidroxipropilo, el metacrilato de hidroxietilo, el metacrilato de 2-hidroxipropilo.

Entre los (met)acrilatos de arilo, se pueden citar el acrilato de bencilo y el acrilato de fenilo.

ES 2 323 012 T3

Los ésteres del ácido (met)acrílico son en particular unos (met)acrilatos de alquilo.

Según la presente invención, el grupo alquilo de los ésteres puede ser o bien fluorado, o bien perfluorado, es decir, que una parte o la totalidad de los átomos de hidrógeno del grupo alquilo están sustituidos con unos átomos de flúor.

Como amidas de los monómeros ácidos, se pueden citar, por ejemplo, las (met)acrilamidas, y en particular las N-alquil(met)acrilamidas, en particular de alquilo en C₂-C₁₂. Entre las N-alquil(met)acrilamidas, se pueden citar la N-etilacrilamida, la N-t-butil-acrilamida y la N-t-octil-acrilamida.

Como ejemplo de ésteres vinílicos, se pueden citar el acetato de vinilo, el neodecanoato de vinilo, el pivalato de vinilo, el benzoato de vinilo y el t-butilbenzoato de vinilo.

Como monómeros estirénicos, se pueden citar el estireno de alfa-metilestireno.

La lista de los monómeros proporcionada no es limitativa y es posible usar cualquier monómero conocido por el experto en la materia que entra en las categorías de monómeros acrílicos y vinílicos (incluyendo los monómeros modificados por una cadena siliconada).

20 *Fotocebador*

Los fotocebadores que se pueden utilizar en las composiciones cosméticas de la presente invención son asimismo conocidos en la técnica y se describen, por ejemplo, en los siguientes artículos cuyo contenido forma parte integrante de la presente memoria: "Les photoinitiateurs dans la réticulation des revêtements", G. Li Bassi, Double Liaison - Chimie des Peintures, n° 361, noviembre de 1985, páginas 34 - 41; "Applications industrielles de la polymérisation photoinduite", Henri Strub, L'Actualité Chimique, febrero de 2000, páginas 5 - 13; y "Photopolymères: considérations théoriques et réaction de prise", Marc, J. M. Abadie, Double Liaison - Chimie des Peintures, n° 435 - 436, 1992, páginas 28 - 34.

Estos fotocebadores engloban:

- las α -hidroxicetonas, comercializadas por ejemplo con las denominaciones IRGACURE[®] 184, 1173, 2959, 149, 1000, 500 y 4265 por la compañía CIBA,
- las α -aminocetonas, comercializadas por ejemplo con las denominaciones IRGACURE[®] 907 y 369 por la compañía CIBA,
- las cloroacetofenonas comercializadas por ejemplo con las denominaciones TRIGONAL[®]P por la compañía AKZO y SANDORAY[®] 1000 por la compañía SANDOZ,
- las cetonas aromáticas comercializadas por ejemplo con las denominaciones DAITOCURE[®] por DAINIPPON, UVECRYL[®] P 36 por UCB, ESACURE[®] TZT por LAMBERTI, y QUANTACURE[®] ITX por WARD BLENKINSOP. Se pueden citar asimismo las tioantonas (por ejemplo ULTRACURE[®] DXT de SHERWIN WILLIAMS) y las quinonas (2-etilanttraquinona de BASF). Estas cetonas aromáticas necesitan lo más frecuentemente la presencia de un compuesto donante de hidrógeno tal como las aminas terciarias y más particularmente las alcanolaminas,
- los éteres de bencina comercializadas por ejemplo con la denominación ESACURE[®] EB-3 por la compañía LAMBERTI y con la denominación TRIGONAL[®] 14 por AKZO,
- los derivados α -dicarbonilos cuyo representante más frecuente es el bencildimetilcetal comercializado con la denominación IRGACURE[®] 651 por CIBA. Otros productos comerciales son comercializados por la compañía LAMBERTI con la denominación ESACURE[®] KBO y por la compañía WARD BENKINSOP con la denominación QUANTACURE[®] PDO,
- los óxidos de acilfosfina, tales como por ejemplo los óxidos de bis-acilfosfina (BAPO) comercializados por ejemplo con la denominación IRGACURE[®] 819, 1700, 1800 y 1850, y DAROCUR[®] 4265 por la compañía CIBA.

Un grupo particular de fotocebadores ventajosos según la invención es el de los fotocebadores copolimerizables. Se trata de moléculas que comprenden al mismo tiempo un grupo fotocebador capaz de escisión radicalaria fotoinducida y por lo menos un doble enlace etilénico. Los fotocebadores de este grupo presentan la ventaja con relación a los fotocebadores habituales enumerados anteriormente de poder ser integrados, mediante el doble enlace, en el sistema macromolecular. Esta posibilidad disminuye la concentración de fotocebadores residuales libres que no han sufrido ningún corte radicalario fotoinducido y mejora por consiguiente la inocuidad del artículo según la invención.

Se pueden citar a título de ejemplos de dichos fotocebadores copolimerizables los derivados acrilados de benzofenona comercializados por la compañía UCB con las denominaciones EBECRYL[®] P36 y EBECRYL[®] P37.

ES 2 323 012 T3

Se usa preferentemente en el sistema reactivo de la presente invención una mezcla de fotocebadores que absorben la luz a diferentes longitudes de ondas. Es posible así adaptar el espectro de absorción de las composiciones reticulables al espectro de emisión de las fuentes de luz usadas.

5 La concentración del o de los fotocebadores usada depende de un gran número de factores como, por ejemplo, de la reactividad de los diferentes componentes de la mezcla, de la presencia de pigmentos o de colorantes, de la densidad de reticulación buscada, de la intensidad de la fuente luminosa o del tiempo de exposición.

10 Para obtener unas propiedades de duración satisfactorias, se usará generalmente una cantidad total de fotoceba-
dor(es) por lo menos igual a 0,1 en peso y como mucho igual a 10% en peso, y preferentemente comprendida entre 0,2% y 5% en peso, con relación al peso total de compuestos (A) y (B) que comprenden unos dobles enlaces etilénicos.

15 En otra variante de la invención, la reticulación se puede realizar poniendo en presencia unos compuestos (A) y/o (B) que poseen unas funciones (X) y/o (Y) en una forma bloqueada y susceptible de ser desbloqueada previamente o en las condiciones de reacción seleccionadas para la reticulación.

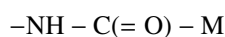
20 Este desbloqueo se puede llevar a cabo por ejemplo bajo la acción del agua en presencia o en ausencia de catalizador, en particular cuando Y se selecciona de entre unas funciones aminas bloqueadas y cuando X es una función reactiva tal como un isocianato o una función epóxido.

25 Se puede realizar asimismo con la acción del calor en presencia o no de catalizador, en particular cuando X se selecciona de entre unas funciones isocianatos bloqueadas y cuando Y es una función que comprende unos hidrógenos lábiles como una función amina, hidroxilo.

30 Asimismo, este desbloqueo se puede llevar a cabo con la acción de una radiación (por ejemplo UV, RX, láser, etc.) eventualmente en presencia de un fotoceba-
dor, cuando X e Y se seleccionan de entre unas funciones reactivas tales como unos dobles enlaces etilénicos insaturados.

30 *Funciones isocianatos bloqueadas*

35 Las funciones isocianato bloqueadas susceptibles de reaccionar, después de la activación térmica, con las funciones con hidrógeno lábil, pueden responder a la siguiente fórmula:



40 en la que M representa un radical derivado de un agente de bloqueo MH seleccionado de entre los compuestos orgánicos que comprenden uno o más, y en particular un solo átomo de hidrógeno lábil.

45 Los agentes de bloqueo deben ser capaces de impedir la reacción ulterior de los grupos isocianatos a temperatura ambiente, o más generalmente a una temperatura inferior a 45°C con cualquier otra molécula que contiene unos átomos de hidrógeno lábiles, pero deben permitir esta reacción a una temperatura más elevada, es decir, generalmente superior o igual a 50°C, después del desbloqueo térmico de la función isocianato.

50 Entre los compuestos con grupos isocianato bloqueados comercializados, se pueden citar los que tienen las denominaciones VESTANAT® B1358A, VESTANAT® B1370, VESTANAT® B1358/100 comercializados por la compañía CREANOVA, las denominaciones TOLONATE® D2 o D2R565 comercializados por la compañía RHODIA, la denominación DESMODUR® Z4470 comercializado por la compañía BAYER y con las denominaciones TRIXENE® B1 7951 y TRIXENE® B1 7982 comercializados por la compañía BAXENDEN.

55 Se pueden usar asimismo, como compuesto (A) o (B), unos compuestos con funciones isocianato “autobloqueadas”, tales como las uretano-dionas obtenidas por dimerización de 2 moléculas de diisocianatos, o también las tris((alcoxi en C₁₋₆)-carbonilamino)triazinas tales como el producto de condensación de melanina, de carbonato de dimetilo y de butanol. Dichos compuestos se venden en particular con el nombre de CYLINK® 2000 por la compañía CYTEK.

60 *Funciones con hidrógenos lábiles bloqueadas*

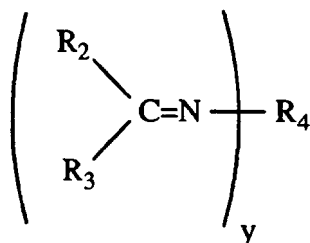
Las funciones con hidrógenos lábiles bloqueadas se seleccionan en particular de entre las funciones aminas bloqueadas en forma cetimina y aldimina, y las funciones aminoalcohol bloqueadas en forma oxazolidina.

65

ES 2 323 012 T3

Los componentes que contienen las funciones aminas bloqueadas se pueden seleccionar en particular de entre:

a) las poliaminas bloqueadas de fórmula general:



en la que:

- y está comprendido entre 2 y 100,
- R_2 es igual o diferente de R_3 , y se selecciona de entre un átomo de hidrógeno y los grupos alquilo que tienen de uno a cuatro átomos de carbono.

Unos compuestos con funciones aminas bloqueadas en forma cetimina se venden en particular con la denominación Epikure[®] H3, Epikure[®] 3505 por la compañía SHELL, VESTAMIN[®] A139 por la compañía CREANOVA.

Según un modo particular de realización de la invención, el sistema reactivo puede comprender por lo menos un compuesto que comprende al mismo tiempo unas funciones reactivas no bloqueadas X y unas funciones reactivas bloqueadas Y.

Unos compuestos con funciones aminoalcoholes bloqueadas en forma oxazolidina se describen en particular en los documentos WO-A-99/07763, JP-A-09-241501, WO-A-96/20231, WO-A-95/14528, US-A-5.126.421, US-A-4.381.388, US-A-4.504.647. Se venden con las denominaciones INCOZOL[®] 4, INCOZOL[®] LV por la compañía INDUSTRIAL COPOLYMER LTD, HARDENER[®] OZ por la compañía BAYER, ZOLDINE[®] RD-4 por la compañía ANGUS CHEMICALS CO.

Las funciones con hidrógenos lábiles bloqueadas pueden estar representadas asimismo por:

- unos grupos cíclicos que son susceptibles de reaccionar mediante la apertura de ciclos, como por ejemplo:
 - las funciones anhídridos que son susceptibles de generar una función carboxílica para reaccionar a su vez con una función reactiva o una función con hidrógeno lábil, los anhídridos preferentemente usados se seleccionan de entre los anhídridos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos. Unos ejemplos de anhídrido tales como el anhídrido succínico, el anhídrido metil-succínico, el anhídrido dodecenil-metilsuccínico, el anhídrido ftálico, el anhídrido maleico, el anhídrido itacónico,
 - las funciones lactona y lactama tales como épsilon caprolactona, épsilon caprolactama, y
- unas funciones acetoacetatos: $R-O-C=O-CH_2-C=O-CH_3$ que son susceptibles de reaccionar en presencia de formaldehído (o de resinas melamina/formaldehído, urea/formaldehído, alcoxilados), de funciones isocianatos, de funciones epóxidos, de dobles enlaces etilénicos insaturados (reacción de michael) o de funciones aminas.

Los sistemas reactivos de la presente invención pueden contener uno o más catalizadores capaces de acelerar la reacción de reticulación.

Estos catalizadores se seleccionan en particular de entre las aminas terciarias tales como el diazabicyclo[2,2,2]octano, la quinuclidina y el 3,3,6,9,9-pentametil-2,10-diazabicyclo[4,4,0]dec-1-eno, el cloruro de estaño, los compuestos organometálicos tales como los acetnilacetatos metálicos, los compuestos organometálicos de estaño, el hexanoato de calcio, el 2-etilhexanoato de calcio, el octanoato de calcio y el linoleato de calcio, el dibutildilaurato de estaño, el tris(2-etilhexanoato) de bismuto y el bis(2-etilhexanoato) de zinc.

Según la presente invención, la concentración de los catalizadores está preferentemente comprendida entre 0,1 y 5% en peso, y más particularmente entre 0,2 y 3% en peso, con relación al peso total del compuesto portador de los grupos isocianatos bloqueados.

ES 2 323 012 T3

La composición reticulable según la presente invención puede contener uno o más disolventes seleccionados de entre el agua y los disolventes orgánicos entre los cuales se pueden citar:

- 5 b) las cetonas líquidas a temperatura ambiente, tales como la metiletilcetona, la metilisobutilcetona, la diisobutilcetona, la isoforona, la ciclohexanona y la acetona,
- c) los alcoholes líquidos a temperatura ambiente tales como el etanol, el isopropanol, el diacetona-alcohol, el 2-butoxietanol o el ciclohexanol,
- 10 d) los glicoles líquidos a temperatura ambiente, tales como el etilenglicol, el propilenglicol, el pentilenglicol y el glicerol,
- e) los éteres de propilenglicol líquidos a temperatura ambiente tales como el monometiléter de propilenglicol, el acetato del éter monometílico de propilenglicol, el mono-n-butiléter de dipropilenglicol,
- 15 f) los ésteres de cadena corta (que comprenden en total de 3 a 8 átomos de carbono) tales como el acetato de etilo, el acetato de metilo, el acetato de propilo, el acetato de n-butilo y el acetato de isopentilo,
- g) los alcanos líquidos a temperatura ambiente, tales como el decano, el heptano, el dodecano, el ciclohexano,
- 20 h) los hidrocarburos aromáticos líquidos a temperatura ambiente, tales como el tolueno y el xileno,
- i) las siliconas líquidas a temperatura ambiente, y
- 25 j) sus mezclas.

El contenido en disolvente en la composición puede estar comprendido entre 0,1% y 80% en peso con relación al peso total de la composición inicial antes de la reticulación, y preferentemente entre 1 y 60% en peso.

30 Según un modo particular, la composición reticulable puede estar exenta de disolvente.

Las composiciones reticulables usadas en la invención pueden comprender además diferentes aditivos con la condición de que éstos no sean susceptibles de interferir con la reacción de reticulación.

35 En particular, la reticulación se puede llevar a cabo en presencia de por lo menos un agente filmógeno y en particular de la nitrocelulosa y/o de los ésteres de celulosa.

Partículas sólidas

40 Los artículos según la invención pueden contener además, y en particular en el seno de la o de las película(s) reticulada(s), unas partículas sólidas particularmente en una cantidad eficaz para mejorar su duración y en particular su resistencia al desgaste del artículo. Estas partículas pueden ser formadas a partir de materiales seleccionados de entre unos materiales minerales polímeros o no polímeros, unos materiales orgánicos polímeros o no polímeros que pueden ser metálicos, unos materiales compuestos, y sus mezclas.

45 En particular, las partículas que se pueden usar en los artículos según la invención pueden comprender unos elementos minerales o unos compuestos conocidos en el campo. Unas partículas apropiadas pueden ser formadas a partir de materiales cerámicos, de materiales metálicos o de sus mezclas. Los materiales cerámicos apropiados comprenden unos óxidos metálicos, unos nitruros de metales, unos carburos de metales, unos sulfuros de metales, unos silicatos de metales, unos nitruros de metales, unos carbonatos de metales, y sus mezclas.

50 Unos materiales minerales no polímeros pueden ser seleccionados de entre el grafito, unos metales, unos óxidos, unos carburos, unos nitruros, unos poruros, unos sulfuros, unos silicatos, unos carbonatos, unos sulfatos, y unos hidróxidos. A título ilustrativo, se puede citar como ejemplo de óxido mineral el óxido de zinc. A título ilustrativo, se puede citar como ejemplo de sulfuro inorgánico el disulfuro de molibdeno, el disulfuro de tungsteno, el disulfuro de tungsteno y el disulfuro de zinc. Como ejemplo no limitativo de silicatos minerales, se pueden citar por ejemplo los silicatos de aluminio y de magnesio tales como la vermiculita. Como ejemplos de metales apropiados, se pueden citar el molibdeno, el platino, el paladio, el níquel, el aluminio, el oro, el hierro, la plata y sus aleaciones y mezclas.

60 Según un modo de realización particular, puede tratarse de partículas seleccionadas de entre la sílice pirogenada, en particular la familia denominada Aérosil® de Degussa, sílice amorfa, sílice coloidal, alúmina, alúmina coloidal, dióxido de titanio, óxido de atrio, zirconio coloidal, arcillas, y sus mezclas.

65 Conviene muy particularmente a título de arcillas, los filosilicatos intercalados, incluso exfoliados. El término "intercalado" significa que estos filosilicatos han sido tratados con unos compuestos orgánicos o inorgánicos con vistas a introducir unas moléculas de estos compuestos en los espacios interfoliares. Los filosilicatos exfoliados designan las plaquetas separadas obtenidas generalmente por escisión de los filosilicatos intercalados. Dichos materiales se describen en particular en los documentos WO 93/04118, US nº 5.721.306 y US nº 6.500.411.

ES 2 323 012 T3

Las partículas pueden ser formadas asimismo a partir de un material polímero mineral. Como material polímero mineral, se pueden citar en particular los polifosfatos, polisilanos, polisiloxano, los sulfuros poliméricos, los silinios poliméricos, las siliconas, y sus mezclas. Un ejemplo particular de partículas formadas a partir de un material polímero mineral son las partículas comercializadas con la denominación de Tospearl por la compañía Toshiba Silicone Company, que son unas partículas de siloxano reticuladas.

Las partículas pueden ser formadas asimismo por materiales orgánicos no poliméricos. Como material orgánico no polimérico, se pueden citar en particular unos estearatos, tales como el estearato de zinc y el estearato de aluminio, el diamante, el carbón negro y la estearamida.

Las partículas pueden ser asimismo unas partículas huecas formadas a partir de materiales polímeros seleccionados de entre unos materiales minerales polímeros o no polímeros, unos materiales orgánicos polímeros o no polímeros o unos materiales compuestos, y sus mezclas. Como ejemplo de materiales apropiados que forman unas partículas huecas, se pueden citar en particular unas partículas huecas de vidrio.

Como otro ejemplo de partículas que incluyen unas sílices coloidales, se pueden citar en particular las partículas comercializadas por la compañía Nissan Chemical Company con la denominación "Organosilicasol" tal como el Organosilicasol MT-ST, y por la compañía Clariant Corporation con la denominación "High link", unas alúminas coloidales tales como las comercializadas por la compañía Nalco Chemical con la denominación "Nalco 8667" y unos zirconios coloidales tales como los comercializados por la compañía Nissan Chemical Company con la denominación "HIT-32M".

Más particularmente, estas partículas se pueden seleccionar de entre el talco, el estearato de zinc, la mica, el kaolín, los polvos de poliamida (Nylon) (Orgasol de Atochem), los polvos de polietileno, los polvos de polímeros de tetrafluoroetileno (Téflon), el almidón, el nitrato de boro, unas microesferas poliméricas tales como las de cloruro de polivinilideno/acrilonitrilo tal como el Expancel (Nobel Industrie), de copolímeros de ácido acrílico (Polytrap de la compañía Dow Corning) y las microbolas de resina de silicona (Tospearls De Toshiba, por ejemplo), los organopolisiloxanos elastómeros, y sus mezclas.

En particular, el contenido en partículas en los artículos según la invención es inferior a 40% en peso, en particular inferior a 25%, más particularmente inferior a 15% e incluso inferior a 10% en peso con relación al peso total del artículo.

35 *Material adhesivo*

El artículo según la invención posee una cara externa adhesiva. Dicha cara adhesiva se obtiene de manera general gracias a la presencia de por lo menos una capa de por lo menos un material adhesivo.

Mediante el término "material" se entiende en el sentido de la presente invención un polímero o un sistema polimérico que puede comprender uno o varios polímeros de naturalezas diferentes. Este material adhesivo puede presentarse en forma de una disolución de polímero o de una dispersión de partículas de polímeros en un disolvente. Este material adhesivo puede comprender además un agente plastificante. Este material adhesivo debe presentar un cierto poder pegante definido por sus propiedades viscoelásticas.

Las propiedades viscoelásticas de un material están definidas habitualmente por dos valores característicos que son los siguientes:

- el módulo elástico que representa el comportamiento elástico del material para una frecuencia determinada y que está designado habitualmente como G' ,
- el módulo viscoso que representa el comportamiento viscoso del material para una frecuencia determinada y que está designado habitualmente como G'' .

Estos tamaños se definen en particular en "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology" 3ª edición, D. Satas, capítulo 9, p. 155 a 157.

Los materiales adhesivos que se pueden utilizar según la presente invención presentan unas propiedades viscoelásticas que se miden a una temperatura de referencia de 35°C y en un cierto intervalo de frecuencias.

En el caso de materiales adhesivos en forma de disolución o de dispersión de polímero en un disolvente volátil (tal como agua, un éster corto, un alcohol corto, acetona, etc.), se miden las propiedades viscoelásticas de este material en unas condiciones en las que presenta un contenido en disolvente volátil inferior a 30%, y en particular un contenido en disolvente volátil inferior a 20%.

Se mide en particular el módulo elástico del material a tres frecuencias diferentes:

- a baja frecuencia, es decir, a 2.10^{-2} Hz,

ES 2 323 012 T3

- a una frecuencia intermedia, es decir, a 0,2 Hz,
- a alta frecuencia, es decir, a 2 Hz, y

5 el módulo viscoso a la frecuencia de 0,2 Hz.

Estas mediciones permiten evaluar la evolución del poder pegante del material adhesivo a lo largo del tiempo.

10 Estas propiedades viscoelásticas se miden durante ensayos dinámicos bajo sollicitaciones sinusoidales de baja amplitud (pequeñas deformaciones) realizadas a 35°C en un intervalo de frecuencia comprendido entre $2 \cdot 10^{-2}$ y 20 Hz en un reómetro de tipo "Haake RS50®" bajo con sollicitud de torsión/cizalladura, por ejemplo en geometría cono-plano (por ejemplo con un ángulo del cono de 1°).

Ventajosamente, dicho material adhesivo responde a las siguientes condiciones:

15

- $G'(2 \text{ Hz}, 35^\circ\text{C}) \geq 10^3 \text{ Pa}$, y
- $G'(35^\circ\text{C}) \leq 10^8 \text{ Pa}$, en particular $G'(35^\circ\text{C}) \leq 10^7 \text{ Pa}$,
- 20 - $G'(2 \cdot 10^{-2} \text{ Hz}, 35^\circ\text{C}) \leq 3 \cdot 10^5 \text{ Pa}$,

en las que:

25

- $G'(2 \text{ Hz}, 35^\circ\text{C})$ es el módulo elástico de cizalladura de dicho material adhesivo, medido a la frecuencia de 2 Hz y a la temperatura de 35°C,
- $G'(35^\circ\text{C})$ es el módulo elástico de cizalladura de dicho material adhesivo, medido a la temperatura de 35°C, para cualquier frecuencia comprendida entre $2 \cdot 10^{-2}$ y 2 Hz,
- 30 - $G'(2 \cdot 10^{-2} \text{ Hz}, 35^\circ\text{C})$ es el módulo elástico de escisión de dicho material adhesivo, medido a la frecuencia de $2 \cdot 10^{-2}$ Hz y a la temperatura de 35°C.

En una forma particular de la invención, el material adhesivo responde asimismo a la siguiente condición:

35

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

en la que:

40

- $G''(0,2 \text{ Hz}, 35^\circ\text{C})$ es el módulo viscoso de cizalladura de dicho material adhesivo, medido a la frecuencia de 0,2 Hz y a la temperatura de 35°C,
- $G'(0,2 \text{ Hz}, 35^\circ\text{C})$ es el módulo elástico de cizalladura de dicho material adhesivo, medido a la frecuencia de 0,2 Hz y a la temperatura de 35°C,

45

En una forma particular de la invención, se tiene:

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

50

En otra forma particular de la invención, se tiene:

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

55

En particular, los materiales adhesivos según la invención responden a las cuatro condiciones siguientes:

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

ES 2 323 012 T3

De manera general, el adhesivo es tal que dicho artículo no se pueda quitar mediante pelado cuando se aplica a la superficie de una uña sintética o natural después de por lo menos 24 horas de colocación.

Más particularmente, los materiales adhesivos según la invención se pueden seleccionar de entre los adhesivos de tipo "Pressure Sensitive Adhesives" (adhesivos sensibles a la presión) por ejemplo, tales como los citados en "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology" 3ª edición, D. Satas.

Los materiales adhesivos según la invención son en particular unos polímeros seleccionados de entre los copolímeros bloques o estadísticos que comprenden por lo menos un monómero o una asociación de monómeros cuyo polímero resultante tiene una temperatura de transición vítrea inferior a la temperatura ambiente (25°C), pudiendo estos monómeros o asociaciones de monómeros ser seleccionados de entre el butadieno, el etileno, el propileno, el isopreno, el isobutileno, una silicona, y sus mezclas. Unos ejemplos de dichos materiales son los polímeros bloques de tipo estireno-butadieno-estireno, estireno-(etileno-butileno)-estireno, estireno-isopreno-estireno, tales como los vendidos con las denominaciones comerciales "Kraton®" de SHELL CHEMICALS Co. O de "Vector®" de EXXON.

Los materiales adhesivos según la invención son en particular unos polímeros adhesivos seleccionados de entre:

- los poliuretanos,
- los polímeros acrílicos,
- las siliconas,
- las gomas butílicas, en particular entre los poliisobutilenos,
- los polímeros etileno-acetato de vinilo,
- las poliamidas eventualmente modificadas por unas cadenas oleosas,
- las gomas naturales, y
- sus mezclas.

Puede tratarse en particular de copolímeros adhesivos que se derivan de la copolimerización de monómeros vinílicos con unas entidades poliméricas como, por ejemplo, los descritos en la patente US nº 6.136.296. Son susceptibles de convenir asimismo a la invención los copolímeros adhesivos descritos en la patente US nº 5.929.173 que poseen un esqueleto polimérico, estando Tg comprendida entre 0°C y 45°C, injertados por unas cadenas que se derivan de monómeros acrílicos y/o metacrílicos y que poseen en cambio una Tg comprendida entre 50°C y 200°C.

Los materiales adhesivos se seleccionan por ejemplo de entre los poliisobutilenos que presentan una masa molar relativa Mv superior o igual a 10.000 e inferior o igual a 150.000. En particular, esta masa molar relativa es superior o igual a 18.000 e inferior o igual a 150.000.

Como productos comerciales que convienen particularmente bien a la presente invención, se pueden citar los poliisobutilenos de masas moleculares relativas Mv respectivas de 40.000, 55.000 y 85.000 vendidos con las denominaciones comerciales respectivas "Oppanol B 10®", "Oppanol B12®" y "Oppanol B 15®" por la compañía BASF, y sus mezclas.

El material adhesivo en el artículo de acuerdo con la invención está generalmente en forma de una capa que tiene un espesor de 1 micrón a 100 micrones, y en particular de 1 micrón a 50 micrones, preferentemente de 1 micrón a 25 micrones.

Según un modo de realización particular de la invención, la capa formada por el material adhesivo está directamente en contacto con la película reticulada.

Ventajosamente, el material adhesivo y la película presentan una compatibilidad gracias a su naturaleza química. En efecto, tal como se ha precisado anteriormente, el disolvente del adhesivo es susceptible de conducir a un aumento de masa de la película reticulada puesta en contacto con el mismo, en particular de por lo menos 10% en peso con relación al peso inicial de la película reticulada. Este aumento se traduce más precisamente por una recuperación en masa de la película.

Sin embargo, tal como se ha precisado anteriormente, el artículo puede poseer asimismo una película de esmalte entre la capa adhesiva y la película reticulada. Esta capa intermedia entre la capa de material adhesivo y la película se puede obtener por evaporación de la fase acuosa de la dispersión acuosa u orgánica de una dispersión o disolución de por lo menos un polímero filmógeno. Dicha capa puede estar constituida particularmente por una película de esmalte en particular coloreado. Dicha arquitectura es particularmente ventajosa en términos de duración en el tiempo. La película reticulada protege eficazmente la película de esmalte frente a los choques y, por lo tanto, prolonga significativamente la duración en el tiempo.

ES 2 323 012 T3

Otros aditivos

El artículo puede comprender además en particular en el seno de su película reticulada por lo menos una materia colorante, en particular tal como un pigmento y/o por lo menos un nácar y/o por lo menos unas escamas usadas habitualmente en las composiciones cosméticas. Evidentemente, ciertos de estos compuestos son susceptibles de ser asimismo ilustrados por las partículas sólidas expuestas anteriormente.

Por el término pigmentos, se entienden unas partículas blancas o coloreadas, minerales u orgánicas, insolubles en una disolución acuosa, destinadas a colorear y/o opacificar la película resultante. Por el término nácares, se entienden unas partículas irisadas, en particular producidas por ciertos moluscos en su concha o bien sintetizadas. Estos nácares sirven en particular para modificar la textura de la película esperada.

Los pigmentos pueden estar presentes en una cantidad de 0,01 a 15% en peso, en particular de 0,01 a 10% en peso, y en particular de 0,02 a 5% en peso, con relación al peso total del artículo. Como pigmentos minerales que se pueden utilizar en la invención, se pueden citar los óxidos de titanio, de zirconio o de cerio, así como los óxidos de zinc, de hierro o de cromo, el azul férrico, el violeta de manganeso, el azul ultramar y el hidrato de cromo.

Entre los pigmentos orgánicos que se pueden utilizar en la invención, se pueden citar el negro de carbono, los pigmentos de tipo D&C, las lacas a base de carmín de cochinilla, de bario, estroncio, calcio, aluminio o también los dicetopirrololpirrolo (DPP) descritos en los documentos EP-A-542 669, EP-A-787 730, EP-A-787 731 y WO-A-96/08537.

Los nácares pueden estar presentes a razón de 0,01 a 15 en peso, preferentemente de 0,01 a 10% en peso, y mejor de 0,02 a 5% en peso con relación al peso total del artículo. Los pigmentos nacarados se pueden seleccionar de entre los pigmentos nacarados blancos tales como la mica recubierta de titanio, o de oxiclورو de bismuto, los pigmentos nacarados coloreados tales como la mica titanio con unos óxidos de hierro, la mica titanio con en particular azul férrico u óxido de cromo, la mica titanio con un pigmento orgánico del tipo citado anteriormente, así como los pigmentos nacarados a base de oxiclورو de bismuto.

Estos nácares, al igual que las escamas u otros compuestos con efectos reflectantes, son particularmente interesantes para exacerbar el brillo natural de la película reticulada.

El artículo según la invención puede comprender asimismo unos colorantes hidrosolubles o liposolubles en un contenido comprendido entre 0,01 y 10% en peso, en particular comprendido entre 0,01 y 5% en peso con relación al peso total de la película.

Los colorantes liposolubles son, por ejemplo, el rojo Soudan, el DC Red 17, el DC Green 6, el β -caroteno, el aceite de soja, el marrón Soudan, el DC Yellow 11, el DC Violet 2, el DC Orange 5, el amarillo quinoléina. Los colorantes hidrosolubles son, por ejemplo, el zumo de remolacha, el azul de metileno.

Asimismo, puede contener unos ingredientes usados habitualmente en cosmética y más en particular en el campo de la cosmética y/o del cuidado de la uñas. Se pueden seleccionar en particular de entre las vitaminas, los oligoelementos, los suavizantes, los agentes quelantes, los agentes alcanizantes o acidificantes, los polímeros filmógenos, los agentes de esparcido, los agentes humectantes, los agentes espesantes, los agentes dispersantes, los anti-espumas, los conservantes, los filtros UV, los agentes activos, los agentes hidratantes, los perfumes, los neutralizantes, los estabilizantes, los antioxidantes, y sus mezclas.

Así, cuando los artículos según la invención están destinados más particularmente al cuidado de las uñas naturales, pueden incorporar en particular, a título de agentes activos, unos agentes endurecedores para materias queratínicas, unas agentes activos que actúan sobre el crecimiento de la uña como por ejemplo el metilsulfonilmetano, y/o unos agentes activos para tratar unas afecciones diversas localizadas a nivel de la uña, como por ejemplo la onicomiosis.

Las cantidades de estos diferentes ingredientes son las usadas habitualmente en este campo y, por ejemplo, de 0,01 a 20% y en particular de 0,01 a 10% en peso, con relación al peso total del artículo.

El artículo de acuerdo con la invención presenta generalmente un espesor de 1 micrón a 500 micrones, en particular de 1 micrón a 200 micrones y en particular de 1 micrón a 200 micrones.

Tal como se ha mencionado anteriormente, el artículo según la invención está revestido por lo menos sobre su cara externa adhesiva por un soporte amovible.

Dicho soporte puede ser de cualquier naturaleza compatible con el hecho de que aunque esté en contacto con un material adhesivo, puede sin embargo ser separado.

El soporte amovible definido anteriormente puede presentarse en particular en forma de una capa protectora que consiste, por ejemplo, en una película, en particular en una película plástica o un papel o una estructura textil de tipo hoja.

ES 2 323 012 T3

Ventajosamente, este soporte está constituido por un material transparente con el fin de prevenir cualquier error en la elección del color. Puede estar constituido por una o varias capas que pueden ser de diferente naturaleza. Por ejemplo, puede tratarse de una hoja de papel revestida con uno de los plásticos mencionados a continuación.

5 Como película plástica apropiada que se puede usar, por ejemplo, en el artículo de acuerdo con la invención, se pueden citar unas películas realizadas en poliéster, por ejemplo unos tereftalatos de polietileno, unos tereftalatos de polibutileno o sebacatos de polietileno, o realizadas en polietileno, polipropileno o poliamidas tales como el adipato de polihexametileno, policaprolactamo o poli(amida del ácido omega- ω -undecanoico). Debido a sus características de superficie, estos plásticos evidentemente no son amovibles en sí. Con el fin de conferirles esta característica, es necesario proceder a un tratamiento de superficie con la ayuda de sustancias apropiadas tales como un tratamiento por siliconas o, de manera particularmente ventajosa, por un tratamiento con unas sales de ácidos grasos de cadenas largas tales como, por ejemplo, en C₁₂ a C₂₂, siendo estos ácidos saturados o pudiendo contener hasta tres enlaces olefinas, y por lo menos unos metales divalentes, en particular unas sales de metales pesados de transición de este tipo y, en particular, unas sales de cromo.

15 La estructura textil de tipo hoja puede ser un tejido o un no tejido.

Según un modo de realización particular, el artículo de acuerdo con la invención está revestido sobre sus dos caras con un soporte amovible, idéntico o diferente.

20 El artículo de acuerdo con la presente invención puede presentarse en diversas formas tales como una estrella, un cuadrado, un círculo, etc.

25 La presente invención se refiere asimismo, tal como se ha indicado anteriormente, a un procedimiento de preparación de un artículo flexible de maquillaje y/o de cuidado de las uñas. Dicho artículo se puede obtener en particular con el dispositivo descrito en la patente US n° 4.903.840.

30 Más precisamente, este procedimiento comprende una etapa de reticulación de por lo menos dos compuestos (A) y (B) tal como se han definido anteriormente con el fin de obtener una película. Esta reticulación puede llevarse a cabo según unos métodos convencionales bien conocidos por el experto en la materia.

El material adhesivo está generalmente depositado en forma de una capa de material que presenta un espesor que puede estar comprendido entre 0,5 micrones y 200 micrones, y en particular entre 1 micrón y 100 micrones.

35 El artículo obtenido, y en particular el exceso de película, se corta generalmente a continuación, antes o después de su aplicación, según el tamaño y la forma deseada con unas tijeras pequeñas, un cortaúñas o raspando la película.

40 La presente invención se refiere asimismo a un procedimiento de maquillaje de las uñas, en el que se aplica el artículo tal como se ha definido anteriormente.

El maquillaje así obtenido se puede eliminar con la ayuda de los desmaquilladores habituales en el campo de los esmaltes para uñas.

45

50

55

60

65

ES 2 323 012 T3

REIVINDICACIONES

Artículo flexible destinado a ser aplicado sobre las uñas y/o las uñas postizas para su maquillaje y/o su cuidado, que comprende:

- por lo menos una capa adhesiva que permite la fijación del artículo sobre la uña, y
- por lo menos una película reticulada,

caracterizado porque posee un contenido en materia seca superior a 80% con relación a su peso total, y porque se puede desmaquillar con la ayuda de un disolvente de acetato de alquilo.

2. Artículo flexible destinado a ser aplicado sobre las uñas y/o uñas postizas para su maquillaje y/o su cuidado, que comprende:

- por lo menos una capa adhesiva que permite la fijación del artículo sobre la uña, y
- por lo menos una película reticulada,

caracterizado porque posee un contenido en materia seca superior a 80% con relación a su peso total, y porque posee una deformación a la ruptura ϵ_r superior o igual a 5%.

3. Artículo según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque comprende además entre la capa adhesiva y la película reticulada por lo menos una película de esmalte coloreado.

4. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque dicha película reticulada es transparente.

5. Artículo según la reivindicación 3 ó 4, **caracterizado** porque la película de esmalte se obtiene mediante reticulación o evaporación de la fase disolvente orgánica o acuosa de una disolución o dispersión de por lo menos un polímero filmógeno.

6. Artículo según la reivindicación 5, **caracterizado** porque el polímero filmógeno se selecciona de entre la nitrocelulosa o unos ésteres de celulosa.

7. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque posee un contenido en materia seca superior a 85% en peso con relación a su peso total.

8. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque posee una recuperación en agua llevada a 25°C inferior o igual a 20%, en particular inferior o igual a 16%, y en particular inferior o igual a 10%.

9. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque posee un módulo de conservación E' superior o igual a 1 MPa, en particular comprendido entre 1 MPa y 5.000 MPa, en particular superior o igual a 5 MPa, en particular comprendido entre 5 y 1.000 MPa, y más particularmente superior o igual a 10 MPa, por ejemplo comprendido entre 10 y 500 MPa a una temperatura de 30°C y una frecuencia de 0,1 Hz.

10. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque posee una deformación a la ruptura ϵ_r comprendida entre 5 y 500%, y/o una energía a la ruptura por unidad de volumen W_r superior o igual a 0,2 J/cm³, en particular comprendida entre 0,2 y 100 J/cm³.

11. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la reticulación se lleva a cabo por vía térmica, fotoquímica y/o química, en presencia o no de un catalizador.

12. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque dicha reticulación es de tipo poliadición y/o policondensación.

13. Artículo según la reivindicación 11 ó 12, **caracterizado** porque la película reticulada se deriva de la reticulación de un sistema reactivo constituido:

- por lo menos por un primer compuesto (A) que comprende por lo menos dos funciones X,
- por lo menos por un segundo compuesto (B) que comprende por lo menos dos funciones Y reactivas frente a las funciones X.

ES 2 323 012 T3

14. Artículo según la reivindicación 13, **caracterizado** porque dicho sistema reactivo posee una funcionalidad media (número total de las funciones X e Y/número total de las moléculas de compuestos (A) y (B)) superior a 2, en particular superior o igual a 2,2 y en particular comprendida entre 2,5 y 100.

5 15. Artículo según la reivindicación 13 ó 14, **caracterizado** porque dicho compuesto (A) y/o compuesto (B) es orgánico y es en particular un oligómero, un polímero o un copolímero.

16. Artículo según la reivindicación 13, 14 ó 15, **caracterizado** porque dicho compuesto (A) y/o compuesto (B) es inorgánico y posee en superficie dichas funciones X o Y.

10 17. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 16, **caracterizado** porque dichas funciones X e Y se seleccionan de entre unas funciones denominadas reactivas y unas funciones que comprenden por lo menos un hidrógeno lábil.

15 18. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 17, **caracterizado** porque las funciones reactivas se seleccionan de entre las funciones isocianatos, epóxidos y los dobles enlaces etilénicos.

19. Artículo según la reivindicación 17 ó 18, **caracterizado** porque las funciones con hidrógeno(s) lábil(es) son del tipo carboxílico, alcohol en particular fenólico, amina primaria o secundaria, amida, aminoalcohol y/o tiol.

20 20. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 13, **caracterizado** porque dicha reticulación usa por lo menos un primer tipo de compuesto que comprende unas funciones reactivas y un segundo tipo de compuesto que comprende unas funciones con hidrógeno(s) lábil(es).

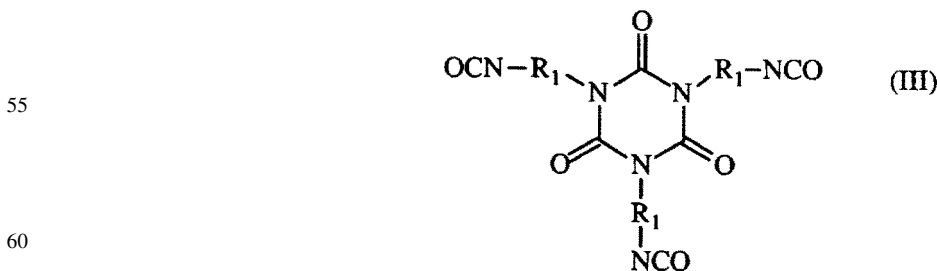
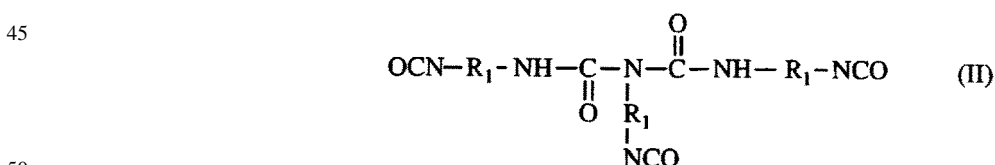
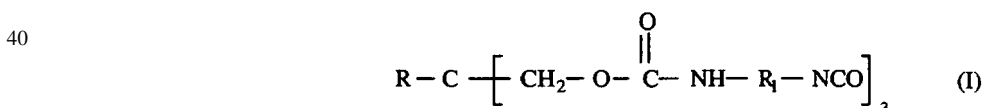
25 21. Artículo según la reivindicación 20, **caracterizado** porque las funciones reactivas son unas funciones epóxidos y/o isocianatos.

22. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones 18 a 21, **caracterizado** porque los compuestos portadores de funciones reactivas de tipo isocianato se seleccionan de entre los diisocianatos, triisocianatos y poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos de masa molecular inferior a 10.000.

23. Artículo según la reivindicación 22, **caracterizado** porque dichos compuestos se seleccionan de entre:

35 - el 1,4-tetrametilendiisocianato, el 1,6-hexametilendiisocianato, el 2,6- y el 2,4-toluendiisocianato, el difenilmetandiisocianato y el isoforonodiisocianato,

- los triisocianatos de fórmula:



55 60 siendo R un radical alquilo que comprende de 1 a 30 átomos de carbono, y representando cada R₁ independientemente un radical divalente hidrocarbonado lineal, ramificado o cíclico que tiene de 2 a 30 átomos de carbono.

65 - los policondensados con grupos isocianato terminales o laterales tales como los poliuretanos, poliureas, los poliésteres, poliamidas, poliepóxido, poliéteres y/o perfluoropoliéteres, y

ES 2 323 012 T3

- los polímeros que resultan de la copolimerización de monómeros vinílicos, alílicos y/o (met)acrílicos y de comonómeros con insaturación etilénica que comprenden una función isocianato libre.

24. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones 18 a 23, **caracterizado** porque los compuestos portadores de funciones reactivas de tipo epóxido se seleccionan de entre:

- el diglicidiléter de bisfenol A,
- las resinas diepoxi,
- las resinas epoxiéster con extremos α,ω -diepoxi,
- las resinas epoxiéteres con extremos α,ω -diepoxi,
- los aceites naturales o sintéticos que contienen por lo menos dos grupos epóxidos,
- los oligómeros o polímeros que resultan de la copolimerización de monómeros insaturados o vinílicos, alílicos y/o (met)acrílicos, y de comonómeros con insaturación etilénica que comprenden una función epóxido libre, y
- los policondensados con grupos epoxi terminales y/o laterales.

25. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones 18 a 24, **caracterizado** porque los compuestos portadores de función con hidrógeno(s) lábil(es) se seleccionan de entre:

- los dioles alifáticos,
- los polioles,
- las diaminas alifáticas, cicloalifáticas o aromáticas,
- las aminas multifuncionales que tienen más de dos grupos aminas,
- los oligómeros portadores de por lo menos dos grupos aminas,
- las resinas alquidos, y
- los dendrímeros o polímeros hiperramificados, cuyos extremos de cadenas son unas aminas primarias.

26. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado** porque dicha reticulación se realiza por vía fotoquímica y usa por lo menos dos compuestos (A) y (B) que poseen unas funciones de tipo dobles enlaces insaturados en presencia de un fotocebadador.

27. Artículo según la reivindicación 26, **caracterizado** porque (A) y (B) se seleccionan de manera que forman un sistema reactivo cuya valencia media es superior a 2.

28. Artículo según la reivindicación 27, **caracterizado** porque los compuestos (A) y (B) se seleccionan de entre:

- a) los poliésteres con insaturación o insaturaciones etilénica(s),
- b) los poliésteres con grupos (met)acrilato laterales y/o terminales,
- c) los poliuretanos y/o poliureas, con grupos (met)acrilato,
- d) los poli(met)acrilatos de alquilo en C_{1-50} que comprenden por lo menos dos funciones de doble enlace etilénico contenidas por las cadenas hidrocarbonadas laterales y/o terminales,
- e) los poliorganosiloxanos con grupos (met)acrilato o (met)acrilamida,
- f) los dendrímeros y polímeros hiperramificados que contienen unos grupos terminales (met)acrilato o (met)acrilamida, y
- g) los monómeros con insaturación etilénica.

29. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque dicha película comprende además un catalizador.

ES 2 323 012 T3

30. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 29, **caracterizado** porque comprende además por lo menos una materia colorante, en particular unos pigmentos, unos nácares y/o unas escamas.

5 31. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque comprende además unas partículas sólidas orgánicas o inorgánicas.

32. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque dicha capa adhesiva comprende por lo menos un material adhesivo.

10 33. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque dicho material adhesivo es tal que dicho artículo no se puede retirar por pelado cuando se aplica en la superficie de una uña sintética o natural después de por lo menos 24 horas de la aplicación.

15 34. Artículo según la reivindicación 32 ó 38, **caracterizado** porque dicho material adhesivo se selecciona de entre los copolímeros que se derivan de la copolimerización de monómeros vinílicos con unas entidades poliméricas, unos copolímeros que poseen un esqueleto polimérico, con una Tg comprendida entre 0°C y 45°C, injertados por unas cadenas que se derivan de monómeros acrílicos y/o metacrílicos y que poseen en cambio una Tg comprendida entre 50°C y 200°C y los poliisobutilenos que presentan una masa molar relativa Mv superior o igual a 10.000 e inferior o igual a 150.000.

20 35. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque dicha capa adhesiva está revestida en superficie por un soporte amovible.

25 36. Artículo según la reivindicación anterior, **caracterizado** porque dicho soporte amovible está constituido por una película plástica modificada por un tratamiento de superficie por silicona o por unas sales de ácidos grasos en C₁₂ a C₂₂.

30 37. Producto de maquillaje y/o de cuidado de las uñas y/o de las uñas postizas, que comprende en un acondicionamiento sustancialmente estanco al aire, por lo menos un artículo flexible destinado a ser aplicado sobre las uñas y/o las uñas postizas para su maquillaje y/o su cuidado, que comprende:

- por lo menos una capa adhesiva que permite la fijación del artículo sobre la uña, y
- por lo menos una película reticulada que se puede desmaquillar con la ayuda de un disolvente, pudiendo ser dicha película reticulada según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6 y 11 a 29, y pudiendo dicho artículo comprender además las características según las reivindicaciones 30 a 36, siendo el acondicionamiento tal que dicho artículo se conserva en forma parcialmente seca.

40 38. Producto según la reivindicación 37, **caracterizado** porque dicho artículo posee un contenido en materia seca inferior a 80%, en particular inferior a 75% y más particularmente inferior a 70% en peso con relación al peso total de dicho artículo.

45 39. Producto según la reivindicación 37 ó 38, **caracterizado** porque el acondicionamiento comprende un depósito apropiado para contener de manera estanca dicho artículo.

40. Procedimiento de preparación de un artículo flexible de maquillaje y/o de cuidado de las uñas, que comprende por lo menos las etapas que consisten en superponer sobre un soporte amovible:

- a) por lo menos una capa de una composición a base de por lo menos un material adhesivo, y
- b) por lo menos una capa de una composición reticulable, siendo la reticulación de dicha composición llevada a cabo consecutivamente al depósito de ésta de manera que se obtiene una película reticulada.

55 41. Procedimiento según la reivindicación 40, **caracterizado** porque se forma además, entre la capa adhesiva y la película reticulada, una película de esmalte coloreado.

60 42. Procedimiento según la reivindicación 41, **caracterizado** porque la película de esmalte se obtiene por reticulación y/o evaporación de la fase disolvente orgánica o acuosa de una disolución o dispersión de por lo menos un polímero filmógeno.

43. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 40 a 42, **caracterizado** porque la reticulación es de tipo poliadición y/o policondensación tal como se define en las reivindicaciones 12 a 25.

65 44. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 40 a 42, **caracterizado** porque la reticulación se realiza por vía fotoquímica tal como se define en las reivindicaciones 25 a 27.

45. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 40 a 44, **caracterizado** porque el material adhesivo es tal como se define en la reivindicación 33 ó 34.

ES 2 323 012 T3

46. Procedimiento de preparación de un producto según cualquiera de las reivindicaciones 37 a 38, que comprende las etapas que consisten en superponer sobre un soporte amovible:

- 5 a) por lo menos una capa de una composición a base de por lo menos un material adhesivo,
- b) por lo menos una capa de una composición reticulable, efectuándose la reticulación de dicha película consecutivamente al depósito de dicha composición,
- 10 c) si es necesario, secar parcialmente el artículo así obtenido, y
- d) acondicionar dicho artículo en un estado parcialmente seco en el seno de un acondicionamiento sustancialmente estanco al aire.

15 47. Procedimiento de maquillaje de las uñas que usa un artículo según las reivindicaciones 1 a 36, que comprende el hecho de aplicar sobre una uña natural o sintética, la cara adhesiva de dicho artículo.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65