

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 398 691**

51 Int. Cl.:

A61Q 3/02 (2006.01)

A61K 8/18 (2006.01)

A61K 8/87 (2006.01)

A61K 8/02 (2006.01)

A45D 29/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.05.2005 E 05762822 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.10.2012 EP 1746970**

54 Título: **Película de esmalte de uñas acuoso**

30 Prioridad:

19.05.2004 FR 0451006
29.06.2004 US 583485 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.03.2013

73 Titular/es:

L'OREAL (100.0%)
14 RUE ROYALE
75008 PARIS, FR

72 Inventor/es:

ILEKTI, PHILIPPE

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 398 691 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).

DESCRIPCIÓN

Película de esmalte de uñas acuoso.

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

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 aplicada. De hecho, este modo de maquillaje no resulta totalmente satisfactorio.

En primer lugar, su aplicación necesita un cierto tiempo. Por otro lado, este tipo de maquillaje implica ser repetido a corto plazo debido a su duración insuficiente. En efecto, muy rápidamente, generalmente después de tres a cinco días, el esmalte aplicado se desconcha y su brillo disminuye. Es necesario entonces proceder a una etapa de desmaquillado y una nueva operación de maquillaje.

Por otra parte, los esmaltes de uñas clásicos implican generalmente la utilización de disolventes volátiles que generan, durante la aplicación, un olor desagradable.

Ya han sido propuestas varias alternativas para intentar superar, 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.

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 términos olfativos. Desafortunadamente, los esmaltes correspondientes han demostrado presentar una duración insuficiente en el tiempo. El documento FR-A1-2 803 743 describe unos esmaltes de uñas que comprenden unas composiciones que comprenden unas dispersiones acuosas de polímeros filmógenos de estructura particular en partículas.

El documento US nº 5.747.018 describe una composición cosmética para el cuidado de las uñas, es decir un esmalte líquido.

35 La presente invención pretende precisamente proponer un modo de maquillaje y/o de cuidado de las uñas o de las uñas postizas que permita precisamente, por oposición a las formulaciones líquidas clásicas de tipo esmalte de uñas, ser de aplicación fácil y rápida para la usuaria, dotado de una duración en el tiempo significativamente mejorada y de una cantidad claramente reducida de disolvente(s) orgánico(s).

40 La presente invención propone así un artículo de maquillaje y/o de cuidado de las uñas o de las uñas postizas que se presenta en forma de una película adhesiva realizada a partir de una dispersión de partículas de por lo menos un polímero filmógeno en fase acuosa, como se describe en la reivindicación 1.

45 La presente invención se refiere, por lo tanto, según un primer aspecto, a un artículo flexible de maquillaje y/o de cuidado de las uñas y/o de las uñas postizas que comprende por lo menos:

- una capa adhesiva, y
- por lo menos una película polimérica obtenida por evaporación de la fase acuosa de una dispersión acuosa de partículas de por lo menos un polímero filmógeno.

Según una variante de la invención, el artículo comprende además entre la capa adhesiva y la película polimérica, por lo menos una película de esmalte coloreada.

55 Esta 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.

Según otra variante de la invención, la película polimérica es transparente.

60 Tal como se utiliza en la presente memoria, el término "transparente" significa que el revestimiento tiene un índice HAZE_{BYK} de menos de 5 tal como se ha medido con un brillómetro de tipo KYKHAZEGLOSS.

65 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:

- 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 dispersión acuosa de partículas de por lo menos un polímero filmógeno, siendo la evaporación de la fase acuosa realizada consecutivamente a la deposición de ésta, con el fin de obtener una película polimérica.

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 un material adhesivo,
- b) depositar sobre dicha capa adhesiva por lo menos una capa de una dispersión acuosa de partículas de por lo menos un polímero filmógeno, y
- c) evaporar dicha dispersión con el fin de obtener una película polimérica.

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 dispersión acuosa de partículas de por lo menos un polímero filmógeno,
- b) evaporar dicha dispersión con el fin de obtener una película polimérica,
- c) depositar sobre dicha película obtenida en b) por lo menos una capa de un material adhesivo,
- d) si es necesario, secar por lo menos parcialmente el artículo así obtenido,
- e) recubrir la capa adhesiva obtenida en c) por un soporte amovible, y
- f) recuperar dicho artículo pelando la película polimérica del soporte en a).

Según estas dos variantes, la etapa de evaporación puede ser ventajosamente modulada para obtener un estado sólo parcialmente seco de dicha película polimérica.

Según otra variante de la invención, dicho procedimiento comprende además una etapa que consiste en formar la capa adhesiva y la película polimérica, 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 de acuerdo con la invención, siendo el acondicionamiento tal que el artículo se encuentra conservado en una forma parcialmente seca.

En el sentido de la presente invención, el término parcialmente seco pretende calificar el hecho de que el artículo obtenido después de la formación de la película reticulada no esté totalmente exento del disolvente residual. En particular, posee un contenido en materia seca inferior al 80%, en particular inferior al 75% y más particularmente inferior al 70% en peso con respecto a su peso total.

Según un modo de realización particular, este acondicionamiento comprende una reserva, como por ejemplo una bolsa, flexible o no, apta para contener de manera estanca un producto para preservar dicho artículo de un secado total y prematuro antes de su utilización.

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 dispersión acuosa de partículas de por lo menos un polímero filmógeno, siendo la evaporación de la fase acuosa realizada consecutivamente a la deposición de dicha composición y controlada con el fin de obtener un artículo parcialmente seco, y
- el acondicionamiento de dicho artículo en un estado parcialmente seco en un acondicionamiento sustancialmente estanco al aire.

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

Según un quinto aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de maquillaje de las uñas que utiliza un artículo tal como se ha definido anteriormente, que comprende el hecho de aplicar la cara adhesiva del artículo sobre una uña natural o sintética, y eventualmente el hecho de ejercer una presión sobre el artículo con el fin de que se adhiera sobre la uña.

5 Los inventores han constatado así que era posible obtener unos artículos flexibles de maquillaje y/o de cuidado de las uñas y de acuerdo con las exigencias anteriores, con la condición de que este artículo posea una película de esmalte obtenida por evaporación de una dispersión acuosa de partículas de por lo menos un polímero filmógeno.

10 El artículo de acuerdo con la invención presenta ventajosamente una larga duración, en particular de por lo menos cinco días. Además, es resistente al agua, a las fricciones y a los choques, no presenta desgaste ni desconchado. Además, el artículo de acuerdo con la invención presenta una facilidad de aplicación particularmente satisfactoria.

15 En el sentido de la presente invención, el término "flexible" califica una flexibilidad suficiente del artículo según la invención. Más precisamente, este artículo se presenta en forma de una película apta para prestarse a deformaciones mecánicas de tipo estiramiento para ajustarlo a la superficie de la uña. Esta deformabilidad está en particular caracterizada por el parámetro de deformación a la ruptura ϵ_r expuesto a continuación. De esta forma, el artículo según la invención se diferencia de una uña postiza que se caracteriza por una rigidez incompatible con dicha deformación mecánica.

20 Otra diferencia entre el artículo de acuerdo con la invención y una uña postiza, reside en la sensibilidad de este artículo frente a disolventes orgánicos polares de tipo acetona, éster y/o alcohol inferior. Así, la película polimérica que figura sobre la cara externa del artículo según la invención, es decir no adherente a la uña, posee una aptitud para hincharse, y que en particular se traduce por un aumento de su peso cuando se pone 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 una uña o de una uña postiza. En efecto, el artículo según la invención puede ser fácilmente eliminado por simple desmaquillado con la ayuda de un disolvente clásico, por oposición a una uña postiza que se retira.

30 ARTÍCULO SEGÚN LA INVENCION

El artículo según la invención se caracteriza generalmente en el estado seco por un extracto seco elevado. En efecto, la cantidad de materia seca es superior al 80%, en particular superior al 85% y más particularmente al 90% en peso con respecto al peso total de la película. Dicho de otra manera, la cantidad de disolvente volátil es inferior al 20%, en particular inferior al 15% y más particularmente inferior al 10% en peso con respecto al peso total de la película.

40 Sin embargo, según otro modo de realización privilegiado, el artículo según la invención puede ventajosamente presentarse en una forma parcialmente seca. En este caso, el artículo está acondicionado en un acondicionamiento de tipo depósito, como por ejemplo una bolsa, flexible o no, suficientemente estanca para preservarle este aspecto parcialmente seco. Ventajosamente, este acondicionamiento es impermeable al aire y/o a los disolventes. Es sólo en el momento de su utilización y, por consiguiente, durante su puesta en contacto con el aire, cuando el artículo se seca totalmente para adquirir el contenido en materia seca precisado anteriormente.

45 En un producto según la invención, el artículo según la invención posee ventajosamente un contenido en materia seca inferior al 80%, en particular inferior al 75% y más particularmente inferior al 70% en peso con respecto a su peso total. Dicho artículo puede, por otra parte, poseer un contenido en materia seca superior al 60%, en particular superior al 65% en peso con respecto a su peso total. Como se ha precisado anteriormente, el artículo parcialmente seco, extraído del acondicionamiento y expuesto al aire ambiente, adquiere un estado seco tal como se ha definido en un plazo de 24h.

50 Preferentemente, la cantidad de materia seca, comúnmente denominada "extracto seco" de los artículos según la invención, se mide mediante calentamiento de la muestra considerada por unos rayos infrarrojos de 2 μm a 3,5 μm de longitud de onda. Las sustancias contenidas en dichos artículos 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. Estas mediciones se realizan por medio de un desecador de infrarrojos comercial LP16 de Mettler. Esta técnica está perfectamente descrita en la documentación del aparato proporcionado por Mettler.

60 El protocolo de medición es el siguiente.

Se colocan aproximadamente 10 g de muestra de artículo en una copela metálica. Después de la 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 por medio de una balanza de precisión.

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

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

5 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 al 20%, en particular inferior o igual al 16%, y en particular inferior al 10%.

10 Según la presente solicitud, se entiende por "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 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; después de la inmersión, el fragmento de película se escurre para eliminar el excedente de agua en la superficie y después se pesa (medición de la masa M2). La diferencia M2 - M1
15 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 en peso con respecto al peso de la película.

20 Módulo de conservación E'

Por otra parte, el artículo según la invención es ventajosamente una película que tiene un módulo de conservación E' superior o igual a 1 MPa, en particular que va de 1 MPa a 5000 MPa, en particular superior o igual a 5 MPa,
25 particularmente que va de 5 MPa a 1000 MPa, y más particularmente superior o igual a 10 MPa, por ejemplo que va de 10 a 500 MPa a una temperatura de 30°C y una frecuencia de 0,1 Hz.

La medición del módulo de conservación se efectúa por DMTA ("Dynamical and Mechanical Temperature Analysis" o Análisis dinámico y mecánico de la temperatura).

30 Se efectúan unos ensayos de medición de la viscoelasticidad con un aparato DMTA de Polymer TA Instruments (modelo DMA2980), sobre una muestra de artículo. Se cortan (por ejemplo con sacabocados) las probetas. Estas tienen típicamente un grosor de aproximadamente 150 μm, una anchura de 5 a 10 mm y una longitud útil de aproximadamente 10 a 15 mm.

35 Las mediciones se efectúan a una temperatura constante de 30°C.

La muestra se somete a tracción y a pequeñas deformaciones (se le impone por ejemplo un desplazamiento sinusoidal de ± 8 μm) durante un barrido de frecuencia, yendo la frecuencia de 0,1 a 20 Hz. Se trabaja así en el campo lineal, en niveles bajos de deformación.

40 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.

45 Deformación y energía de ruptura

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

La deformación a la ruptura y la energía de ruptura por unidad de volumen están determinadas mediante ensayos de tracción efectuados sobre una película de aproximadamente 200 μm de grosor.

55 Para efectuar estos ensayos, el artículo se corta en probetas halteras de longitud útil de 33 ± 1 mm y de anchura útil de 6 mm. La sección (S) de la probeta se define entonces como: $S = \text{anchura} \times \text{grosor}$ (cm²); esta sección se utilizará para el cálculo de la tensión.

Los ensayos se realizan, por ejemplo, sobre un aparato de tracción comercializado bajo la denominación de Lloyd® LR5K. Las mediciones se realizan a temperatura ambiente (20°C).

60 Se estiran las probetas a una velocidad de desplazamiento de 33 mm/min., que corresponde a una velocidad del 100% de alargamiento por minuto.

65 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. Es a partir de estos datos ΔL y F cuando se

determinan los parámetros de tensión σ y deformación ϵ .

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

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

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

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

10 DISPERSIÓN ACUOSA DE PARTÍCULAS DE POLÍMERO(S) FILMÓGENO(S)

15 Como se ha indicado anteriormente, el artículo de acuerdo con la invención comprende una película obtenida por evaporación de por lo menos una dispersión acuosa de partículas de por lo menos un polímero filmógeno. Estas partículas sólidas pueden ser de naturaleza aniónica, catiónica o neutra.

20 En la presente invención, se entiende por "acuoso" un medio líquido a base de agua y/o de disolventes hidrófilos. Este medio líquido acuoso puede estar constituido esencialmente por agua. Puede comprender asimismo una mezcla de agua y de disolvente(s) orgánico(s) miscible(s) en agua (miscibilidad en agua superior al 50% en peso a 25°C) como los monoalcoholes inferiores que tienen de 1 a 5 átomos de carbono, tales como el etanol, el isopropanol, los glicoles que tienen de 2 a 8 átomos de carbono tales como el propilenglicol, el etilenglicol, el 1,3-butilenglicol, el dipropilenglicol, las cetonas de C_3 - C_4 , los aldehídos de C_2 - C_4 .

25 En la presente solicitud, se entiende por "polímero filmógeno" un polímero apto para formar él sólo o en presencia de un agente auxiliar de filmificación, una película continua sobre un soporte, a una temperatura que va de 20°C a 150°C.

30 De acuerdo con la presente invención, el polímero filmógeno está presente en forma de partículas en dispersión acuosa, conocida generalmente bajo el nombre de látex o pseudolátex. Las técnicas de preparación de estas dispersiones son bien conocidas por el experto en la materia.

Una dispersión conveniente para la invención puede comprender uno o varios tipos de partículas, pudiendo estas partículas variar por su tamaño, por su estructura y/o por su naturaleza química.

35 El tamaño de las partículas de polímeros en dispersión acuosa puede variar de 5 a 500 nm, y es en particular de 10 a 150 nm. No obstante, se pueden utilizar unas partículas de tamaño que van hasta 1 micrón.

40 El tamaño de las partículas se puede medir por ejemplo con un aparato de tipo Brookhaven BI-90 mediante la técnica de difusión de la luz, o con un granulómetro de tipo Malvern mastersizer 2000, o también por microscopía electrónica.

45 De manera general, la dispersión acuosa utilizada para realizar un artículo de acuerdo con la invención comprende del 0,5 al 60% en peso, y en particular del 1 al 50% en peso total de materia seca de polímero filmógeno, con respecto al peso total de la dispersión.

Según un modo de realización particular, el artículo de la invención es una película multicapa realizada en varias etapas a partir de diferentes dispersiones acuosas de polímero filmógeno.

50 Más precisamente, puede tratarse de una película multicapa realizada por superposición de por lo menos dos, incluso más, capas obtenidas respectivamente por evaporación de la fase acuosa de dispersiones de partículas de polímero(s) filmógeno(s) de naturalezas diferentes. En dicho modo de realización particular, se puede utilizar una primera dispersión acuosa de por lo menos un polímero filmógeno que tiene por lo menos una, en particular que tiene una, temperatura de transición vítrea Tg_1 inferior o igual a 20°C, en particular que va de -120°C a 20°C, y en particular inferior a 10°C, en particular que va de -120°C a 0°C, y más particularmente que va de -70°C a -30°C. La dispersión se deposita sobre un soporte, después se seca a una temperatura de 50 a 150°C. Se utiliza después una segunda dispersión acuosa que se deposita sobre esta primera capa, una segunda dispersión acuosa de por lo menos un polímero filmógeno que tiene por lo menos una temperatura de transición vítrea Tg_2 superior o igual a 30°C, en particular que va de 30°C a 200°C, y ventajosamente superior o igual a 50°C, en particular que va de 50 a 200°C, y en particular superior o igual a 80°C, en particular que va de 80°C a 180°C. El conjunto se seca después generalmente de forma parcial a una temperatura de 50°C a 150°C, en particular a una temperatura superior a 100°C.

Entre los polímeros filmógenos que se pueden utilizar en la composición de la presente invención, se pueden citar

los polímeros sintéticos, de tipo radicalario o de tipo policondensado, los polímeros de origen natural, y sus mezclas. De manera general, estos polímeros pueden ser unos polímeros estadísticos, unos copolímeros de bloques de tipo A-B, mulibloques A-B-A o también ABCD, etc., incluso unos polímeros injertados.

5 Polímero filmógeno radicalario

Por "polímero radicalario" se entiende un polímero obtenido por polimerización de monómeros con insaturación en particular etilénica, siendo cada monómero susceptible de homopolimerizarse (a la inversa de los policondensados).

10 Los polímeros filmógenos de tipo radicalario pueden ser en particular unos homopolímeros o unos copolímeros acrílicos y/o vinílicos.

15 Los polímeros filmógenos vinílicos pueden resultar de la polimerización de monómeros con insaturación etilénica que tiene por lo menos un grupo ácido y/o unos ésteres de estos monómeros ácidos y/o unas amidas de estos monómeros ácidos.

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

25 Los ésteres de monómeros ácidos se seleccionan ventajosamente de entre los ésteres del ácido (met)acrílico (también denominado (met)acrilatos), en particular unos (met)acrilatos de alquilo, en particular de alquilo de C_1 - C_{20} , más particularmente de C_1 - C_8 , unos (met)acrilatos de arilo, en particular de arilo de C_6 - C_{10} , unos (met)acrilatos de hidroxialquilo, en particular de hidroxialquilo de C_2 - C_6 .

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

30 Entre los (met)acrilatos de hidroxialquilo, se puede 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 puede citar el acrilato de bencilo y el acrilato de fenilo.

35 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 son sustituidos por unos átomos de flúor.

40 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 de C_2 - C_{12} . Entre las N-alquil(met)acrilamidas, se puede citar la n-etilacrilamida, la N-t-butilacrilamida y la N-t-octilacrilamida.

45 Los polímeros filmógenos vinílicos pueden también resultar de la homopolimerización o de la copolimerización de monómeros seleccionados de entre los ésteres vinílicos y los monómeros estirénicos. En particular, estos monómeros pueden ser polimerizados con unos monómeros ácidos y/o sus ésteres y/o sus amidas, tales como los mencionados anteriormente.

50 Como ejemplo de ésteres vinílicos, se puede 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 puede citar el estireno de alfa-metil-estireno.

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

Como polímero vinílico, se pueden utilizar asimismo los polímeros acrílicos siliconados.

60 Se pueden citar también los polímeros que resultan de la polimerización radicalaria de uno o varios monómeros radicalarios, en el interior y/o parcialmente en la superficie de partículas preexistentes de por lo menos un polímero seleccionado de entre el grupo constituido por los poliuretanos, las poliureas, los poliésteres, las poliesteramidas y/o los alquidos. Estos polímeros se denominan generalmente "polímeros híbridos".

Policondensado

5 Como polímero filmógeno de tipo policondensado, se pueden citar los poliuretanos aniónicos, catiónicos, no iónicos o anfóteros, los poliuretanos acrílicos, los poliuretano-polivinilpirrolidonas, los poliéster-poliuretanos, los poliéter-poliuretanos, las poliureas, las poliurea/poliuretanos, los poliuretanos siliconados, y sus mezclas.

El poliuretano filmógeno puede ser, por ejemplo, un copolímero poliuretano, poliurea/uretano, una poliurea, alifático, cicloalifático o aromático, que comprende solo o en mezcla por lo menos una secuencia seleccionada entre:

- 10
- una secuencia de origen poliéster alifático y/o cicloalifático y/o aromático, y/o,
 - una secuencia siliconada, ramificada o no, por ejemplo polidimetilsiloxano o polimetilfenilsiloxano, y/o
 - una secuencia que comprende unos grupos fluorados.

15 Los poliuretanos filmógenos tales como se definen en la invención se pueden obtener asimismo a partir de poliésteres, ramificados o no, o de alquidos que comprenden unos hidrógenos móviles que se modifican por reacción con un diisocianato y un compuesto orgánico bifuncional (por ejemplo dihidro, diamino o hidroxiamino), que comprende además un grupo ácido carboxílico o carboxilato, o bien un grupo ácido sulfónico o sulfonato, o bien incluso un grupo amina terciaria neutralizable o un grupo amonio cuaternario.

20 Entre los policondensados filmógenos, se pueden citar asimismo los poliésteres, los poliésteres amidas, los poliésteres de cadena grasa, las poliamidas, y las resinas epoxiésteres.

Los poliésteres se pueden obtener, de manera conocida, por policondensación de ácidos dicarboxílicos con polioles, en particular dioles.

25 El ácido dicarboxílico puede ser alifático, alicíclico o aromático. Se pueden citar como ejemplo de dichos ácidos: el ácido oxálico, el ácido malónico, el ácido dimetilmalónico, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido pimélico, el ácido 2,2-dimetilglutárico, el ácido azelaico, el ácido subérico, el ácido sebácico, el ácido fumárico, el ácido maleico, el ácido itacónico, el ácido ftálico, el ácido dodecanodioico, el ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, el ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, el ácido isoftálico, el ácido tereftálico, el ácido 2,5-norboranodicarboxílico, el ácido diglicólico, el ácido tiopropiónico, el ácido 2,5-naftalendicarboxílico, el ácido 2,6-naftalen-dicarboxílico. Estos monómeros de ácido dicarboxílico pueden ser utilizados solos o en combinación de por lo menos dos monómeros de ácidos dicarboxílico. Entre estos monómeros, se selecciona en particular el ácido ftálico, el ácido isoftálico y el ácido tereftálico.

35 El diol se puede seleccionar de entre los dioles alifáticos, alicíclicos, aromáticos. Se utiliza en particular un diol seleccionado de entre: el etilenglicol, el dietilenglicol, el trietilenglicol, el 1,3-propanodiol, el ciclohexanodimetanol, el 4-butanodiol. Como otros polioles, se puede utilizar el glicerol, el pentaeritritol, el sorbitol, el trimetilopropano.

40 Los poliésteres amidas se pueden obtener de manera análoga a los poliésteres, por policondensación de diácidos con unas diaminas o unos aminoalcoholes. Como diamina, se puede utilizar la etilendiamina, la hexametildiamina, la meta- o para-fenilendiamina. Como aminoalcohol, se puede utilizar la monoetanolamina.

Polímero de origen natural

45 Se puede utilizar en la presente invención unos polímeros de origen natural, eventualmente modificados, como la resina shellac, la goma de sandaraca, los damares, los elemies, los copales, los polímeros celulósicos insolubles en agua tales como la nitrocelulosa, los ésteres de celulosa modificados de los cuales en particular unos ésteres de carboxialquilcelulosa como los descritos en la solicitud de patente US 2003/185774, y sus mezclas.

50 Según una primera variante de la invención, la dispersión acuosa de partículas de polímero es una dispersión acuosa de partículas de poliéster-poliuretano y/o de poliéter-poliuretano en particular aniónico.

55 El carácter aniónico de los poliéster-poliuretanos y de los poliéter-poliuretanos utilizados según la invención se debe a la presencia en sus unidades constitutivas de grupos con función ácido carboxílico o ácido sulfónico.

Las partículas de poliéster-poliuretano o de poliéter-poliuretano utilizadas según la invención están generalmente comercializadas en forma de dispersiones acuosas.

60 Ventajosamente, las partículas presentan un tamaño que va de 5 a 500 nm, y en particular que va de 10 a 250 nm.

El contenido en partículas de dichas dispersiones actualmente disponibles en el mercado va de aproximadamente el 20% a aproximadamente el 50% en peso con respecto al peso total de la dispersión.

65 Entre las dispersiones de poliéster-poliuretano aniónico que se pueden utilizar en los esmaltes acuosos según la invención, se pueden citar en particular las comercializadas bajo las denominaciones de "Sancure 2060[®]" y "Sancure

815[®] por la compañía SANNCOR.

Entre las dispersiones de partículas de poliéter-poliuretano aniónico que se pueden utilizar según la invención, se pueden citar en particular las comercializadas bajo la denominación de "Sancure 878[®]" por la compañía SANNCOR, y bajo la denominación de "Néorez R 970[®]" por la compañía ICI.

Según un modo de realización particular de la invención, se puede utilizar una mezcla de dispersiones comerciales constituida por partículas de poliéster-poliuretano aniónico tales como se han definido anteriormente y por partículas de poliéter-poliuretano aniónico también definidas anteriormente.

Por ejemplo, se puede utilizar una mezcla constituida por la dispersión comercializada bajo la denominación de "Sancure 2060[®]" y por la comercializada bajo la denominación de "Sancure 861[®]" o por una mezcla de la comercializada bajo la denominación de "Sancure 815[®]" y de la comercializada bajo la denominación de "Sancure 878[®]", siendo estas dispersiones comercializadas por la compañía SANNCOR.

Se utilizan en particular unas mezclas que contienen respectivamente el 60% y el 70% de partículas de poliéster-poliuretano, estando el resto constituido por unas partículas de poliéter-poliuretano.

En esta primera variante particular de la invención, la dispersión de partículas se realiza en forma de una dispersión cuyo contenido en partículas de poliéster-poliuretano y/o de poliéter-poliuretano va generalmente del 3 al 50%, y en particular del 10 al 50% en peso con respecto al peso total de la dispersión.

Según una segunda variante de la invención, la dispersión acuosa de partículas de polímero es una dispersión acuosa de polímero acrílico.

Este polímero presenta unas propiedades de solubilidad a 25°C en unos disolventes orgánicos que corresponden a los parámetros medios de solubilidad dD, dP, y dH de HANSEN que satisfacen a las condiciones siguientes:

- dD = 17,5
- dP = 7
- dH = 7,6

con un radio R que va de 5 a 10, y en particular de 5 a 6.

La definición de los disolventes en el espacio de solubilidad tridimensional según HANSEN se describe en el artículo de C. M. HANSEN: "The three dimensionnal solubility parameters" J. Paint Technol. 39, 105 (1967).

- dD caracteriza las fuerzas de dispersión de LONDON procedentes de la formación de dipolos inducidos durante los choques moleculares.
- dP caracteriza las fuerzas de interacción de DEBYE entre dipolos permanentes así como las fuerzas de interacciones de KEESOM entre dipolos inducidos y dipolos permanentes.
- dH caracteriza las fuerzas de interacciones específicas (tipo de unión hidrógeno, ácido/base, donante/receptor, etc.).
- los parámetros dD, dP, dH están expresados en $(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$.

El radio R corresponde a la distancia que separa, en el espacio, unos parámetros de solubilidad de Hansen, un disolvente orgánico del punto de dicho espacio que corresponde dD = 17,5; dP = 7; dH = 7,6, verificando R la relación siguiente:

$$5 \text{ J}^{1/2} \text{cm}^{-3/2} \leq R \leq 10 \text{ J}^{1/2} \text{cm}^{-3/2},$$

en la que:

$$R = \sqrt{4(\delta_d^s - 17,5)^2 + (\delta_p^s - 7)^2 + (\delta_h^s - 7,6)^2}$$

y en la que δ_d^s , δ_p^s , δ_h^s son los parámetros de solubilidad de Hansen de un disolvente orgánico para el cual el polímero acrílico utilizado en la presente invención presenta unas propiedades de solubilidad. La definición del radio R se conoce a partir de la obra de Allan F. M. Barton, CRC Handbook of solubility parameters and other cohesion parameters, Segunda edición, 1991, páginas 95 a 109.

El polímero acrílico puede ser un copolímero estireno/acrilato, y en particular un polímero seleccionado de entre los copolímeros procedentes de la polimerización de por lo menos un monómero estirénico y por lo menos un monómero (met)acrilato de alquilo de C₁-C₁₈.

Como monómero estirénico que se puede utilizar en la invención, se puede citar por ejemplo el estireno o el alfa-metilestireno, y en particular el estireno.

5 El monómero de (met)acrilato de alquilo de C_1-C_{18} es en particular un (met)acrilato de alquilo de C_1-C_{12} y más particularmente un (met)acrilato de alquilo de C_1-C_{10} . El monómero (met)acrilato de alquilo de C_1-C_{18} se puede seleccionar de entre el acrilato de metilo, el metacrilato de metilo, el acrilato de etilo, el acrilato de propilo, el acrilato de butilo, el metacrilato de butilo, el acrilato de hexilo, el acrilato de octilo, el acrilato de 2-etilhexilo, el (met)acrilato de laurilo y el (met)acrilato de estearilo.

10 Como polímero acrílico en dispersión acuosa, se puede utilizar según la invención el copolímero estireno/acrilato comercializado bajo la denominación de "Joncryl SCX-8211®" por la compañía JOHNSON.

15 Según un modo de realización particular de la invención, la dispersión puede comprender como único polímero en dispersión acuosa el polímero acrílico definido anteriormente.

En esta segunda variante particular de la invención, el contenido en partículas de polímero acrílico de materia seca, es la que es eficaz para formar una película, en particular la que va del 3% al 60% en peso, y en particular del 5% al 50% en peso, con respecto al peso total de la dispersión.

20 Según una tercera variante de la invención, la dispersión acuosa utilizada comprende una mezcla de por lo menos dos polímeros filmógenos en forma de partículas sólidas distintas por sus Tg respectivos.

Más precisamente, comprende en un medio acuoso aceptable:

25 a) unas partículas sólidas dispersadas en el medio acuoso de un primer polímero filmógeno que tiene por lo menos una temperatura de transición vítrea Tg1 superior o igual a 30°C, y

b) unas partículas sólidas dispersadas en el medio acuoso de un segundo polímero filmógeno que tiene por lo menos una temperatura de transición vítrea Tg2 inferior o igual a 0°C,

30 estando el primer polímero filmógeno presente en una cantidad que va del 50% al 90% en peso, con respecto al peso total de los primer y segundo polímeros filmógenos.

Esta dispersión resulta generalmente de una mezcla de dos dispersiones acuosas de polímero filmógeno.

35 El primer polímero filmógeno tiene por lo menos una, en particular tiene una, temperatura de transición vítrea Tg1 superior o igual a 30°C, en particular que va de 30°C a 200°C, y ventajosamente superior o igual a 50°C, en particular que va de 50°C a 200°C, y particularmente superior o igual a 80°C, en particular que va de 80°C a 180°C.

40 El segundo polímero filmógeno tiene por lo menos una, en particular tiene una, temperatura de transición vítrea Tg2 inferior o igual a 0°C, en particular que va de -120°C a 0°C, y particularmente inferior a -10°C, en particular que va de -120°C a -10°C, y más particularmente que va de -30°C a -70°C.

45 La medición de la temperatura de transición vítrea (Tg) de un polímero se efectúa por DMTA ("Dynamical and Mechanical Temperature Analysis" o análisis dinámica y mecánica de temperatura) tal como se ha descrito anteriormente.

50 Para medir la temperatura de transición vítrea (Tg) de un polímero, se efectúan unos ensayos de medición de la viscoelasticidad con un aparato DMTA de "Polymer laboratories", sobre una muestra de película. Esta película se prepara mediante el vertido de la dispersión acuosa del polímero filmógeno en una matriz de teflón y después secado a 120°C durante 24 horas. Se obtiene entonces una película en la que se cortan (por ejemplo con sacabocados) las probetas. Estas tienen típicamente un grosor de aproximadamente 150 μm , una anchura de 5 a 10 mm y una longitud útil de aproximadamente 10 a 15 mm. Se impone a esta muestra una sollicitación de tracción. La muestra sufre una fuerza estática de 0,1 N a la que se superpone un desplazamiento sinusoidal de $\pm 8 \mu\text{m}$ a la frecuencia de 1 Hz. Se trabaja así en el campo lineal, con bajos niveles de deformación. Esta sollicitación de tracción se efectúa sobre la muestra a temperaturas que varían de -150°C a +200°C, con una variación de temperatura de 3°C por minuto.

55 Se mide entonces el módulo complejo $E^* = E' + iE''$ del polímero ensayado en función de la temperatura.

60 De estas mediciones, se deducen los módulos dinámicos E' , E'' y el poder de amortiguación: $\text{tg}\delta = E''/E'$.

65 Después, se traza la curva de los valores de $\text{tg}\delta$ en función de la temperatura; esta curva presenta por lo menos un pico. La temperatura de transición vítrea Tg del polímero corresponde a la temperatura a la que se sitúa la parte más alta de este pico.

Cuando la curva presenta por lo menos 2 picos (en este caso el polímero presenta por lo menos 2 Tg), se toma como valor de Tg del polímero ensayado la temperatura para la cual la curva presenta un pico de mayor amplitud (es decir que corresponde al valor más alto de $t_{g\beta}$; se considera entonces en este caso sólo la Tg "mayoritaria" como valor de Tg del polímero ensayado).

En la presente invención, la temperatura de transición Tg1 corresponde a la Tg "mayoritaria" (en el sentido definido anteriormente) del primer polímero filmógeno cuando este último presenta por lo menos 2 Tg; la temperatura de transición vítrea Tg2 corresponde a la Tg "mayoritaria" del segundo polímero filmógeno cuando este último presenta por lo menos 2 Tg.

El primer polímero filmógeno y el segundo polímero filmógeno pueden ser seleccionados, independientemente entre sí, de entre los polímeros radicalarios, los policondensados y los polímeros de origen natural tales como se han definido anteriormente, que tienen las características de temperatura de transición vítrea definidas anteriormente.

Como primer polímero filmógeno en dispersión acuosa, se pueden utilizar las dispersiones acuosas de polímero vendidas bajo las denominaciones "NeoRez R-989[®]" por la compañía AVECIA RESINS, "Avalure[®] UR405" por la compañía NOVEON o "Bayderm Finish DLH[®]" por la compañía BAYER.

Como segundo polímero filmógeno en dispersión acuosa, se pueden utilizar por ejemplo las dispersiones acuosas de polímero vendidas bajo las denominaciones "Avalure[®] UR-460" por la compañía NOVEON o "Acrilem IC89RT[®]" por la compañía ICAP.

El polímero filmógeno de la dispersión acuosa "Avalure[®] UR-460" es un poliuretano obtenido por la policondensación de polióxido de tetrametileno, de diisocianato de tetrametilxilileno, de diisocianato de isoforona y de ácido dimetilolpropiónico.

Según un modo de realización particular de esta tercera variante de la invención, la dispersión acuosa de partículas es una dispersión acuosa de partículas de por lo menos un poliuretano y de por lo menos un polímero radicalario de grupo carboxílico.

Una dispersión acuosa que comprende unas partículas de poliuretano y de polímero radicalario de grupo carboxílico de acuerdo con la invención se puede preparar por ejemplo mediante simple mezcla de una dispersión acuosa de poliuretano y de una dispersión acuosa de polímero radicalario, o mediante formación directa de una dispersión de una mezcla de partículas de poliuretano y de polímero radicalario.

La dispersión acuosa de poliuretano puede ser, por ejemplo, una dispersión acuosa de poliuretano aniónico, de poliéster-poliuretano y/o de poliéter-poliuretano, solo o en mezcla, que puede presentar un porcentaje de materia seca del 10-50%.

Por ejemplo, se utilizará en la presente invención, según esta variante, una mezcla de una dispersión de poliuretano y una dispersión de polímeros radicalarios obtenida por mezcla y después agitación durante aproximadamente 30 minutos a temperatura ambiente según las condiciones siguientes:

(i) polímeros utilizados:

- radicalario, Tg = 35 °C
- (denominado polímero 1A): Dispersión de estireno acrílico "Joncryl 77[®]" de Johnson, al 46% de materia seca,
- radicalario, Tg = 65 °C
- (denominado polímero 1B): Dispersión de estireno acrílico "Neocryl XK 63[®]" de ICI, al 44% de materia seca,
- radicalario, Tg = 110 °C
- (denominado polímero 1C): Dispersión de estireno acrílico "Joncryl 90[®]" de Johnson, al 44% de materia seca.
- poliuretano, Tg = -10°C
- (denominado polímero 2): Dispersión de poliuretano aniónico alifático "IW/019.1[®]" de UCB, al 35% de materia seca,

(ii) proporción y naturaleza de los ingredientes de la mezcla:

Polímero 2	Polímero 1	Extracto seco
%	%	%
50	A	35
50	B	35
50	C	35

- extracto seco: porcentaje de materia seca de la dispersión antes de la evaporación,
- %: % de dispersión de poliuretano o de dispersión de polímeros radicalarios en la mezcla, es decir antes de la evaporación.

Las partículas del primer y del segundo polímeros filmógenos pueden tener un tamaño medio, independientemente entre sí, que va de 10 nm a 500 nm, y en particular que va de 20 nm a 300 nm.

En la dispersión utilizada según la tercera variante de la invención, el primer polímero filmógeno está generalmente presente en una cantidad que va del 50% al 90% en peso, con respecto al peso total de los primer y segundo polímeros. Por analogía, el segundo polímero filmógeno está por lo tanto presente en la dispersión en una cantidad que va del 10% al 50% en peso, con respecto al peso total de los primer y segundo polímeros filmógenos.

Según un modo de realización particular, el primer polímero filmógeno puede estar presente en la mezcla de polímeros en una cantidad que va del 70% al 90% en peso, con respecto al peso total de los primer y segundo polímeros filmógenos, y más particularmente que va del 70% al 85% en peso. En este caso, el segundo polímero está presente en la mezcla de polímeros filmógenos en una cantidad que va respectivamente del 10% al 30% en peso, con respecto al peso total de los primer y segundo polímeros filmógenos, y más particularmente del 15% al 30% en peso.

En esta tercera variante, la cantidad total en partículas del primer polímero filmógeno y del segundo polímero filmógeno es generalmente del 0,1% al 60% en peso, con respecto al peso total de la dispersión, en particular del 1% al 50%, y más particularmente del 5% al 40% en peso.

Según una cuarta variante de la invención, la dispersión acuosa utilizada comprende por lo menos una dispersión acuosa multifase particular.

Más precisamente, comprende en un medio acuoso aceptable una dispersión de partículas, comprendiendo las partículas por lo menos una fase flexible por lo menos en parte externa que comprende por lo menos un polímero flexible que tiene por lo menos una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 60°C, y por lo menos una fase rígida por lo menos en parte interna, siendo la fase rígida un material amorfo que tiene por lo menos una temperatura de transición vítrea superior a 60°C, siendo el polímero flexible fijado por lo menos parcialmente por injerto químico sobre la fase rígida.

Las partículas según la invención, denominadas asimismo partículas multifases (o compuestas), son unas partículas que comprenden por lo menos una fase flexible y por lo menos una fase rígida.

El polímero flexible de las partículas en dispersión tiene por lo menos una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 60°C, en particular que va de -120°C a 60°C, en particular inferior o igual a 45°C, en particular que va de -120°C a 45°C, y más particularmente inferior o igual a 30°C, en particular que va de -120°C a 30°C.

El polímero flexible se puede seleccionar de entre los polímeros secuenciados y/o estadísticos. Por "polímeros secuenciados y/o estadísticos" se entienden unos polímeros cuya repartición de los monómeros sobre la cadena principal o los enlaces colgantes es secuenciada (bloques) y/o estadística.

El polímero flexible puede también ser seleccionado de entre los polímeros radicalarios, los policondensados, los polímeros siliconados. El polímero flexible se puede seleccionar de entre los poliacrílicos, los polimetacrílicos, las poliamidas, los poliuretanos, las poliolefinas en particular los poliisoprenos, polibutadienos, poliisobutilenos (PIB), los poliésteres, los poliviniléteres, los poliviniltioéteres, los polióxidos, los polisiloxanos y en particular los polidimetilsiloxanos (PDMS), y sus asociaciones. Por asociaciones, se entienden los copolímeros que pueden ser formados a partir de los monómeros que conducen a la formación de dichos polímeros.

En particular, el polímero flexible se puede seleccionar de entre los poli(met)acrílicos, los poliuretanos, las poliolefinas, los polisiloxanos.

El material amorfo de la fase rígida tiene una temperatura de transición vítrea superior a 60°C, en particular superior a 60°C e inferior o igual a 200°C, en particular superior o igual a 70°C, en particular que va de 70°C a 200°C, más particularmente que va de 70°C a 150°C, incluso superior o igual a 90°C, en particular que va de 90°C a 150°C.

El material amorfo de la fase rígida puede ser un polímero, en particular un polímero secuenciado y/o estadístico. Puede ser un polímero seleccionado de entre los poliacrílicos, los polimetacrílicos como por ejemplo los poliácido (met)acrílico, las poli(met)acrilamidas, los polivinílicos, los polivinilésteres, las poliolefinas, los poliestirenos, los polivinilhalogenuros como el policloruro de vinilo (PVC), los polivinilnitrilos, los poliuretanos, los poliésteres, las poliamidas, los policarbonatos, las polisulfonas, las polisulfonamidas, los policíclicos que tienen un ciclo carbonado en la cadena principal como los polifenileno, los polioxifenileno, y sus asociaciones.

5 Ventajosamente, el material amorfo de la fase rígida se puede seleccionar de entre los poliacrílicos, los polimetacrílicos como por ejemplo los poli-ácido (met)acrílicos, las poli(met)acrilamidas, los polivinílicos, los polivinilésteres, las poliolefinas, los poliestirenos, los polivinilhalogenuros como el policloruro de vinilo (PVC), los polivinilnitrilos, los poliuretanos, las poliamidas, los poliésteres.

10 Según un modo de realización particular de la invención, las fases flexible y rígida de las partículas multifases pueden comprender por lo menos un polímero radicalario obtenido por, incluso esencialmente por, polimerización de monómeros seleccionados de entre el grupo constituido por:

- 10 - los ésteres del ácido (met)acrílico, como los (met)acrilatos de alquilo, en particular que tienen un grupo alquilo de C₁-C₈,
- 15 - los ésteres vinílicos de los ácidos carboxílicos lineales o ramificados, tales como el acetato de vinilo o el estearato de vinilo,
- el estireno y sus derivados, tales como el cloro-metil-estireno, el alfa-metil-estireno,
- 20 - los dienos conjugados, tales como el butadieno o el isopreno,
- la acrilamida, la metacrilamida y el acrilonitrilo,
- el cloruro de vinilo, y
- 25 - el ácido (met)acrílico.

30 La selección de monómeros (naturaleza y contenido), que puede ser un solo monómero o una mezcla de por lo menos dos monómeros, del polímero flexible y del material amorfo de la fase rígida, se determina por la temperatura de transición vítrea que se desea conferir a cada polímero.

Los polímeros de las fases rígida y/o flexible pueden ser reticulados con la ayuda de monómeros que poseen por lo menos dos dobles enlaces copolimerizables, por ejemplo seleccionados de entre:

- 35 - los dienos conjugados, tales como el butadieno o el isopreno,
- los ésteres alílicos de ácidos carboxílicos alfa beta insaturados tales como el acrilato de alilo, el metacrilato de alilo,
- 40 - los ésteres alílicos de ácidos dicarboxílicos alfa beta insaturados tal como el maleato de dialilo,
- los poliacrílicos o polimetacrílicos que comprenden generalmente por lo menos dos insaturaciones etilénicas tales como el dimetacrilato de etilenglicol, el dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, el diacrilato de 1,4-butanodiol, o el tetraacrilato de pentaneritrol;
- 45 - los polivinílicos tales como el divinilbenceno o el trivinilbenceno, y
- los polialílicos tal como el cianurato de tialilo.

50 El injerto químico permite, por la formación de enlaces covalentes, unir la fase rígida y la fase flexible de las partículas multifases de manera estable.

55 El injerto químico se puede llevar a cabo por polimerización radicalaria secuenciada (denominada asimismo polimerización secuencial) según los modos de realización bien conocidos por el experto en la materia. La polimerización secuenciada consiste en polimerizar en una primera etapa los monómeros del polímero rígido (polímero que forma la fase rígida de las partículas) y después proseguir durante una segunda etapa la polimerización con los monómeros que forman el polímero flexible (polímero que forma la fase flexible de las partículas). De esta manera, las cadenas de polímero de la fase flexible están unidas por lo menos parcialmente por un enlace covalente a las cadenas del polímero de la fase rígida, resultando la unión covalente de la polimerización de un monómero del polímero flexible con un monómero del polímero rígido. Ventajosamente, los monómeros del polímero de la fase flexible externa presentan una afinidad más importante para el medio de dispersión que los monómeros del polímero de la fase rígida interna.

60 El polímero flexible puede ser injertado sobre el polímero rígido por medio de un monómero de injerto, pudiendo este último ser un monómero que posee varios enlaces dobles (enlaces etilénicos), en particular un monómero que posee dos enlaces dobles etilénicos. El monómero de injerto puede ser un dieno conjugado, tales como los descritos anteriormente, o un éster (en particular diéster) alílicos de ácidos dicarboxílicos alfa beta insaturados tales como los

5 descritos anteriormente (como por ejemplo el maleato de dialilo) que posee dos funciones polimerizables (doble enlace etilénico) de reactividades diferentes: una de las funciones polimerizables (doble enlace etilénico) del monómero de injerto está polimerizado con el polímero del material amorfo de la fase rígida (polímero rígido) y la otra función polimerizable (doble enlace etilénico) del mismo monómero de injerto está polimerizada con el polímero flexible.

10 Cuando el polímero flexible o el polímero de la fase rígida es un policondensado, se utiliza en particular un policondensador que tiene por lo menos una insaturación etilénica apta para reaccionar con un monómero que comprende también una insaturación etilénica para formar un enlace covalente con el policondensado. Unos policondensados que comprenden una o varias insaturaciones etilénicas se obtienen en particular por policondensación de monómeros tales como el alcohol alílico, la vinilamina, el ácido fumárico. Se pueden por ejemplo polimerizar unos monómeros vinílicos con un poliuretano que tiene unos grupos vinílicos dentro o en el extremo de la cadena poliuretano, e injertar así un polímero vinílico sobre un poliuretano; una dispersión de partículas de dicho polímero injertado se describe en particular en las publicaciones "The structure and properties of acrylic-polyurethane hybrid emulsions", Hiroze M., Progress in Organic Coatings, 38 (2000), páginas 27-34; "Survey of the applications, properties, and technology of crosslinking emulsions", Bufkin B, Journal of Coatings technology, vol. 50, n° 647, diciembre de 1978.

20 El mismo principio de injerto se aplica para las siliconas utilizando unas siliconas que comprenden unos grupos vinílicos que permiten polimerizar sobre la silicona unos monómeros vinílicos e injertar así unas cadenas de polímero vinílico sobre una silicona.

25 Las partículas de fases rígida y flexible tienen generalmente un tamaño que va de 1 nm a 10 μm , en particular que va de 10 nm a 1 μm .

30 La fase flexible puede estar presente en las partículas en un contenido de por lo menos el 1% en volumen, con respecto al volumen total de la partícula, en particular de por lo menos el 5% en volumen, en particular de por lo menos el 10% en volumen, y más particularmente de por lo menos el 25% en volumen. La fase flexible puede estar presente en las partículas en una cantidad que va hasta el 99,999% en volumen, en particular hasta el 99,9% en volumen, en particular hasta el 99% en volumen, y más particularmente hasta el 95% en volumen. En particular, la fase flexible puede estar presente en las partículas en una cantidad que va del 1% al 99,999% en volumen, en particular que va del 5% al 99,9% en volumen, y más particularmente que va del 10% al 99,9% en volumen, en particular que va del 25% al 99,9% en volumen, y más particularmente que va del 50% al 95% en volumen, incluso que va del 50% al 90% en volumen.

35 En todo caso, la fase rígida y la fase flexible son incompatibles, es decir que se pueden distinguir utilizando las técnicas bien conocidas por el experto en la materia, tal como por ejemplo la técnica de observación de microscopía electrónica o la medición de las temperaturas de transiciones vítreas de las partículas por calorimetría diferencial. Las partículas multifases son por lo tanto unas partículas no homogéneas.

40 La morfología de las fases flexible y rígida de las partículas dispersas puede ser, por ejemplo, de tipo núcleo-corteza, con unas partes de corteza que rodean completamente el núcleo, pero también núcleo-corteza con multiplicidad de núcleos, o una red interpenetrante de fases. En las partículas multifases, la fase flexible es por lo menos en parte, en particular en mayor parte, externa, y la fase rígida es por lo menos en parte, en particular en mayor parte, interna.

45 Las partículas multifases se pueden preparar mediante series de polimerización consecutivas, con diferentes tipos de monómeros. Las partículas de una primera familia de monómeros se preparan generalmente en una etapa separada, o formadas *in situ* por polimerización. Después, o al mismo tiempo, por lo menos otra familia de otros monómeros son polimerizados durante por lo menos una etapa suplementaria de polimerización. Las partículas así formadas tienen por lo menos una estructura por lo menos en parte interna, o en núcleo, y por lo menos una estructura por lo menos en parte externa, o en corteza. Es posible así la formación de una estructura heterogénea "multicapas". Pueden derivarse una gran variedad de morfologías del tipo núcleo-corteza, pero también, por ejemplo, con inclusiones fragmentadas de la fase rígida en la fase flexible. Según la invención, es esencial que la estructura en fase flexible por lo menos en parte externa sea más flexible que la estructura en fase rígida por lo menos en parte interna.

50 Según un modo de realización particular de la invención, las partículas multifases se pueden dispersar en un medio acuoso, en particular un medio hidrófilo. El medio acuoso puede estar constituido mayoritariamente por agua, y en particular prácticamente totalmente por agua. Estas partículas dispersas forman así una dispersión acuosa de polímero, conocida generalmente con el nombre de látex o pseudo-látex. Por "látex" se entiende una dispersión acuosa de partículas de polímeros tal como se puede obtener mediante polimerización en emulsión de por lo menos un monómero.

65 La dispersión de partículas multifases se prepara generalmente mediante por lo menos una polimerización en emulsión, en fase continua esencialmente acuosa, a partir de iniciadores de reacción, tales como los iniciadores

fotoquímicos o térmicos para una polimerización radicalaria, eventualmente en presencia de aditivos tales como unos estabilizantes, unos agentes de transferencia de cadena y/o unos catalizadores.

5 Como dispersiones acuosas de polímero filmógeno, se pueden citar las dispersiones acrílicas vendidas bajo las denominaciones «Neocryl XK-90[®]», «Neocryl A-1070[®]», «Neocryl A-1090[®]», «Neocryl BT-62[®]», «Neocryl A-1079[®]» y «Neocryl A-523[®]» por la compañía AVECIA-NEORESINS, «Dow Latex 432[®]» por la compañía DOW CHEMICAL, «Daitosol 5000 AD[®]» o «Daitosol 5000 SJ» por la compañía DAITO KASEY KOGYO; «Syntran 5760» por la compañía Interpolymer o también las dispersiones acuosas de poliuretano vendidas bajo las denominaciones «Neorez R-981[®]» y «Neorez R-974[®]» por la compañía AVECIA-NEORESINS, los «Avalure UR-405[®]», «Avalure UR-410[®]», «Avalure UR-425[®]», «Avalure UR-450[®]», «Sancure 875[®]», «Sancure 861[®]», «Sancure 878[®]» y «Sancure 2060[®]» por la compañía GOODRICH, «Impranil 85[®]» por la compañía BAYER, «Aquamere H-1511[®]» por la compañía HYDROMER; los sulfopoliésteres vendidos bajo el nombre de marca de «Eastman AQ[®]» por la compañía EASTMAN CHEMICAL PRODUCTS, las dispersiones vinílicas como el «Mexomère PAM», las dispersiones acuosas de polivinilacetato como el «Vinybran[®]» de la compañía Nisshin Chemical o las comercializadas por la compañía UNION CARBIDE, las dispersiones acuosas de terpolímero vinilpirrolidona, dimetilaminopropil-metacrilamida y cloruro de laurildimetilpropil-metacrilamidoamonio tales como el «Styleze W[®]» de ISP, las dispersiones acuosas de polímeros híbridos poliuretano/poliacrílicos tales como las comercializadas bajo las referencias «Hybridur[®]» por la compañía AIR PRODUCTS o «Duromer[®]» de NATIONAL STARCH, las dispersiones de partículas de tipo núcleo-corteza tales como las comercializadas por la compañía ATOFINA bajo la referencia de «Kynar[®]» (núcleo: fluorado - corteza: acrílica) o también las descritas en el documento US 5 188 899 (núcleo: sílice- corteza: silicona), y sus mezclas.

Las dispersiones acuosas de partículas utilizadas en la invención pueden comprender además diferentes aditivos. Pueden comprender en particular un agente auxiliar de filmificación que favorece la formación de una película con las partículas de polímeros filmógenos. Dicho agente auxiliar de filmificación se puede seleccionar de entre todos los compuestos conocidos por el experto en la materia por ser susceptibles de completar la función buscada y en particular ser seleccionados de entre los agentes plastificantes y los agentes de coalescencia.

Plastificante

30 Según un modo de realización particular, la dispersión utilizada en la invención comprende un agente denominado plastificante. Este agente, que permite plastificar el polímero en dispersión acuosa, es generalmente un compuesto orgánico que presenta un coeficiente de repartición D inferior o igual a 0,1. El coeficiente de repartición está determinado de acuerdo con la enseñanza del documento publicado en la revista «Progress in Organic Coatings», vol. 30, 1997, p. 173-177 titulado «A method to predict the distribution coefficient of coalescing agents between latex particles and the water phase».

El agente plastificante se puede seleccionar en particular de entre el adipato de diisobutilo, el éster del ácido tertio-butílico y del tri-metil-2,4,4-pentano-diol-1,3, el adipato de dietilo, el ftalato de dietilo, el ftalato de dibutilo, el ftalato de dioctilo, el ftalato de butilo y de 2-etil-hexilo, el sebacato de dimetilo, el sebacato de dibutilo, el estearato de etilo, el palmitato de 2-etil-hexilo, el n-butil-éter de dipropilenglicol, y sus mezclas.

Ventajosamente, el agente plastificante se selecciona de entre el adipato de diisobutilo, el éster del ácido tertio-butílico y del tri-metil-2,4,4-pentano-diol-1,3, el n-butil-éter de dipropilenglicol, y sus mezclas.

El agente plastificante puede estar presente en la dispersión utilizada en la invención en una cantidad que va del 0,1% al 20% en peso, y en particular del 0,5% al 10% con respecto al peso total de la dispersión.

50 Cuando la dispersión acuosa de partículas se obtiene según la tercera variante de la invención, es decir cuando la dispersión acuosa utilizada comprende una mezcla de por lo menos dos polímeros filmógenos en forma de partículas sólidas, distintas por sus temperaturas de transición vítrea Tg respectivas (siendo Tg1 superior o igual a 30°C y siendo Tg2 inferior o igual a 0°C), la dispersión puede estar ventajosamente exenta o sustancialmente exenta de agente plastificante.

Agente de coalescencia

Según un modo de realización particular, la dispersión utilizada en la invención puede comprender además un agente de coalescencia. Este agente que favorece la coalescencia de las partículas de polímero en dispersión acuosa, es generalmente un disolvente orgánico que presenta un coeficiente de repartición D' superior o igual a 0,5, medido según la enseñanza de la revista «Progress in Organic Coatings», vol. 30, 1997, p. 173-177 titulado «a method to predict the distribution coefficient of coalescing agents between latex particles and the water phase».

Como agente de coalescencia, se puede utilizar según la invención el n-butil-éter de propilenglicol, el dimetil-éter de dipropilenglicol, el acetato de metil-éter de propilenglicol, el propil-éter de propilenglicol, el lactato de metilo, el lactato de etilo, el lactato de isopropilo, y sus mezclas.

Ventajosamente, el agente de coalescencia se selecciona de entre el n-butil-éter de propilenglicol, el dimetil-éter de dipropilenglicol, el lactato de isopropilo, y sus mezclas.

5 El agente de coalescencia puede estar presente en la dispersión en una cantidad que va del 0,1% al 15% en peso, y en particular del 0,5% al 8% en peso, con respecto al peso total de la dispersión.

10 En un modo de realización particular, la película de la presente invención se puede obtener mediante secado de la dispersión o de la mezcla de dispersiones acuosas de partículas de polímeros por calentamiento, por ejemplo a una temperatura que puede ir de 40°C a 150°C. En tal caso, la dispersión puede estar ventajosamente exenta de agente de coalescencia.

Fase particulada adicional

15 La dispersión acuosa utilizada para formar la película puede comprender además una fase particulada adicional, en una cantidad que va del 0,01 al 30%, en particular del 0,01 al 15%, en particular del 0,02 al 10% y aún mejor del 0,05 al 10% en peso con respecto al peso total del artículo correspondiente. Puede tratarse de por lo menos una materia colorante, en particular un pigmento y/o por lo menos un nácar y/o por lo menos unas escamas y/o por lo menos una carga complementaria utilizada en las composiciones cosméticas.

20 Por pigmentos, se debe entender unas partículas blancas o coloreadas, minerales u orgánicas, destinadas a colorear y/o opacificar la película resultante de la dispersión. Por cargas complementarias, se debe entender unas partículas incoloras o blancas, minerales o de síntesis, laminadas o no laminadas. Por nácares, se debe entender unas partículas irisadas, en particular producidas por ciertos moluscos en su concha o bien sintetizadas. Estas cargas y nácares sirven en particular para modificar la textura de la película resultante de la dispersión.

25 Los pigmentos puede estar presentes en el artículo a razón del 0,01 al 15% en peso, en particular del 0,01 al 10% en peso, y particularmente del 0,02 al 5% en peso. Como pigmentos minerales que se pueden utilizar en la invención, se pueden citar los óxidos de titanio, de circonio 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.

30 Entre los pigmentos orgánicos que se pueden utilizar en la invención, se puede 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 diceto-pirrolpirrolo (DPP) descritos en los documentos EP-A-542 669, EP-A-787 730, EP-A-787 731 y WO-A-96/08537.

35 Los nácares pueden estar presentes en la película resultante a razón del 0,01 al 20% en peso, preferentemente del 0,01 al 15% en peso, y mejor del 0,02 a 10% en peso con respecto al peso total de la película resultante. 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.

40 Las cargas complementarias pueden estar presentes a razón del 0,01 al 20% en peso, preferentemente del 0,01 al 15% en peso, y mejor del 0,02 al 10% en peso con respecto al peso total del artículo.

45 Se puede citar en particular el talco, el estearato de zinc, la mica, el caolín, los polvos de poliamida (Nylon[®]) (Orgasol[®] de Atochem), los polvos de polietileno, los polvos de polímeros de tetrafluoroetileno (Teflon[®]), el almidón, el nitruro de boro, las microesferas poliméricas tales como las de cloruro de polivinilideno/acrilonitrilo como Expancel[®] (Nobel Industrie), de copolímeros de ácido acrílico (Polytrap[®] de la compañía Dow Corning) y las microperlas de resina de silicona (Tospearls[®] de Toshiba, por ejemplo), los organopolisiloxanos elastoméricos.

50 La dispersión puede comprender asimismo unos colorantes hidrosolubles o liposolubles en una cantidad que va del 0,01 al 10% en peso, en particular que va del 0,01 al 5% en peso con respecto al peso total de la película resultante. Los colorantes liposolubles son por ejemplo el rojo Sudán, el DC Red 17, el DC Green 6, el β-caroteno, el aceite de soja, el marrón Sudán, el DC Yellow 11, el DC Violet 2, el DC orange 5, el amarillo quinoleína. Los colorantes hidrosolubles son, por ejemplo, el zumo de remolacha, el azul de metileno.

55 La dispersión según la invención puede contener asimismo unos ingredientes utilizados habitualmente en cosmética y más especialmente en el campo cosmético y/o el cuidado de las uñas. Se puede seleccionar en particular de entre las vitaminas, los oligoelementos, los suavizantes, los sequestrantes, los agentes alcanizantes o acidificantes, los agentes de extensión, los agentes humidificantes, los agentes espesantes, los agentes dispersantes, los anti-espumas, los conservantes, los filtros UV, los principios activos, los agentes hidratantes, los perfumes, los neutralizantes, los estabilizantes, los antioxidantes, y sus mezclas.

60 Así, cuando las dispersiones según la invención están más particularmente destinadas al cuidado de la uñas naturales, éstas pueden incorporar en particular, a título de principios activos, unos agentes endurecedores para

materias queratínicas, unos principios activos que actúan sobre el crecimiento de la uña, como por ejemplo el metilsulfonilmetano y/o unos principios activos para tratar unas afecciones diversas localizadas al nivel de la uña, como por ejemplo la onicomiosis.

5 Las cantidades de estos diferentes ingredientes son las utilizadas clásicamente en este campo y por ejemplo del 0,01 al 20% y en particular del 0,01 al 10% en peso, con respecto al peso total del artículo.

10 Según un modo de realización particular de la invención, la dispersión acuosa de polímeros puede ventajosamente ser neutralizada de manera parcial, lo cual limita la cantidad de funciones ionizadas. Esto es posible en la medida en la que la estabilidad de la dispersión acuosa no es necesaria en el ámbito de la presente invención. Este modo de realización de la invención conduce a un artículo ventajosamente más resistente al agua.

15 Según un modo de realización particular de la invención, la dispersión acuosa utilizada puede estar exenta de gel de laponita o de gelificante acuoso, utilizados habitualmente para estabilizar los pigmentos en unas dispersiones acuosas. Un artículo de acuerdo con la invención, realizado con dicha dispersión, presenta una resistencia al agua incrementada.

MATERIAL ADHESIVO

20 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.

25 Por "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 contener además un plastificante como se ha definido anteriormente. Este material adhesivo debe presentar un cierto poder pegajoso definido por sus propiedades viscoelásticas.

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

- el módulo elástico que representa el comportamiento elástico del material para una frecuencia dada y que se denomina habitualmente G' ,
- 35 - el módulo viscoso que representa el comportamiento viscoso del material para una frecuencia dada y que se denomina habitualmente G'' .

40 Estos tamaños están definidos en particular en "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology" 3ª edición, D. Satas, cap. 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 cierto intervalo de frecuencias.

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

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

- a baja frecuencia, es decir a $2 \cdot 10^{-2}$ Hz,
- a una frecuencia intermedia, es decir a 0,2 Hz,
- a alta frecuencia, es decir a 2 Hz,

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

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

60 Estas propiedades viscoelásticas se miden durante ensayos dinámicos bajo sollicitaciones sinusoidales de baja amplitud (pequeñas deformaciones) realizados a 35°C, sobre un intervalo de frecuencia que va de $2 \cdot 10^{-2}$ a 20 Hz sobre un reómetro de tipo "Haake RS50[®]" con una sollicitación de torsión/cizallamiento, por ejemplo en geometría cono-plano (por ejemplo con un ángulo de cono de 1°).

65 Ventajosamente, dicho material adhesivo responde a las condiciones siguientes:

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

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

- 5
- $G' (2 \cdot 10^{-2} \text{ Hz}, 35^{\circ}\text{C}) < 3 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, en los que:
- $G' (2 \text{ Hz}, 35^{\circ}\text{C})$ es el módulo elástico de cizallamiento de dicho material adhesivo, medido a la frecuencia de 2 Hz y a la temperatura de 35°C ,
- 10
- $G' (35^{\circ}\text{C})$ es el módulo elástico de cizallamiento de dicho material adhesivo, medido a la temperatura de 35°C , para cualquier frecuencia comprendida entre $2 \cdot 10^{-2}$ y 2 Hz,
- $G' (2 \cdot 10^{-2} \text{ Hz}, 35^{\circ}\text{C})$ es el módulo elástico de cizallamiento de dicho material adhesivo, medido a la frecuencia de $2 \cdot 10^{-2}$ Hz y a la temperatura de 35°C .

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

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

en la que:

- 20
- $G'' (0,2 \text{ Hz}, 35^{\circ}\text{C})$ es el módulo viscoso de cizallamiento de dicho material adhesivo, medido a la frecuencia de 0,2 Hz y a la temperatura de 35°C ,
- 25
- $G' (0,2 \text{ Hz}, 35^{\circ}\text{C})$ es el módulo elástico de cizallamiento de dicho material adhesivo, medido a la frecuencia de 0,2 Hz y a la temperatura de 35°C .

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

En otra forma particular de la invención, se tiene:

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

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

- 40
- $G' (2 \text{ Hz}, 35^{\circ}\text{C}) \geq 10^4 \text{ Pa}$,
 - $G' (35^{\circ}\text{C}) \leq 10^8 \text{ Pa}$, 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
 - $G''/G' (0,2 \text{ Hz}, 35^{\circ}\text{C}) \geq 0,35$.

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, como los citados en "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology" 3ª edición, D. Satas.

45 De manera general, la capa adhesiva es tal que no se puede retirar el artículo mediante pelado cuando está aplicado a la superficie de una uña sintética o natural después de por lo menos 24 horas de colocación.

50 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 de la cual el polímero resulta a 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 isopropeno, 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 como los vendidos bajo las denominaciones comerciales "Kraton[®]" de SHELL CHEMICAL Co. o de "Vector[®]" de EXXON.

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

- 60
- los poliuretanos,
 - los polímeros acrílicos,
 - las siliconas,
 - las gomas butílicas, en particular los poliisobutilenos,
 - los polímeros etilen-acetato de vinilo,

65

 - las poliamidas eventualmente modificadas por unas cadenas grasas,
 - las gomas naturales,

- y sus mezclas.

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

10 Los materiales adhesivos se seleccionan, por ejemplo, de entre los poliisobutilenos que presentan una masa molar relativa Mv superior o igual a 10000 e inferior o igual a 250000. En particular, esta masa molar relativa es superior o igual a 18000 e inferior o igual a 150000.

15 Como productos comerciales bien convenientes particularmente para la presente invención, se pueden citar los poliisobutilenos de masas molares relativas Mv respectivas 40000, 55000 y 85000 vendidos bajo las denominaciones comerciales respectivas de "Oppanol B 10[®]", "Oppanol B 12[®]" y "Oppanol B 15[®]" por la compañía BASF, y sus mezclas.

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

25 Según un modo de realización particular de la invención, la capa formada por el material adhesivo está directamente en contacto con la película polimérica, obtenida por evaporación de la fase acuosa de la dispersión acuosa de partículas de por lo menos un polímero filmógeno.

30 Ventajosamente, el material adhesivo y la película presentan una compatibilidad gracias a su naturaleza química y su composición. En efecto, en un modo de realización particular, el disolvente del adhesivo es susceptible de conducir a un aumento de masa de la película de polímero filmógeno puesta en su contacto, en particular de por lo menos el 10% en peso con respecto al peso inicial de la película. En otras palabras, este aumento se traduce por una recuperación en masa de la película.

35 Según una variante de realización de la invención, el artículo presenta una capa intermedia entre la capa de material adhesivo y la película, obtenida por evaporación de la fase disolvente, orgánica o acuosa de una disolución o dispersión de por lo menos un polímero filmógeno, coloreado o no. Dicha capa puede estar en particular constituida por una película de esmalte en fase disolvente a base de nitrocelulosa y/o por lo menos por éster de celulosa, en particular coloreada. Dicha arquitectura es particularmente ventajosa en términos de duración en el tiempo. La película polimérica protege eficazmente la película de esmalte frente a choques y por lo tanto prolonga significativamente la duración en el tiempo.

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

45 Como se ha precisado anteriormente, la presente invención cubre asimismo un producto apropiado para el acondicionamiento de un artículo de acuerdo con la presente invención, en una forma particularmente seca.

Sólo una vez aplicado es cuando el artículo de acuerdo con la presente invención se seca y adopta entonces su estructura definitiva mediante la puesta en contacto con el aire ambiente.

50 El artículo de acuerdo con la invención presenta generalmente un grosor de 1 micrón a 500 micrones, en particular de 1 micrón a 300 micrones y en particular de 1 micrón a 200 micrones.

Como se ha mencionado anteriormente, el artículo de acuerdo con la invención está revestido por lo menos sobre su cara externa adhesiva por un soporte amovible.

55 Dicho soporte puede ser de cualquier naturaleza compatible con el hecho de que puede sin embargo ser separado de éste, a pesar de estar en contacto con un material adhesivo.

60 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 de papel o una estructura textil de tipo hoja.

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

65 Como película plástica apropiada que puede ser utilizada en el artículo de acuerdo con la invención, se pueden citar

- 5 unas películas de poliésteres, por ejemplo unos tereftalatos de polietileno, unos tereftalatos de polibuteno o sebacatos de polietileno o hechas de polietileno, polipropileno o poliamidas tales como el adipato de polihexametileno, un policaprolactamo o poli(ácido omega- ω -undecanoico amida). Debido a sus características de superficie, estos plásticos no son por supuesto 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, un tratamiento con sales de ácidos grasos de largas cadenas tales como, por ejemplo, de C₁₂ a C₂₂, siendo estos ácidos saturados o pudiendo contener hasta tres uniones 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.
- 10 La estructura textil de tipo de 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.
- 15 La presente invención se refiere asimismo, como se ha indicado anteriormente, a un procedimiento de preparación de un artículo flexible de maquillaje y/o de cuidado de las uñas. Un artículo de acuerdo con la invención se puede obtener en particular con un dispositivo tal como se describe en la patente US nº 4.903.840.
- 20 El procedimiento según la invención comprende una etapa de evaporación de la dispersión acuosa de partículas de polímeros filmógenos con el fin de obtener una película. Esta evaporación se puede realizar según unos métodos convencionales bien conocidos por el experto en la materia. Se puede efectuar mediante secado parcial, en particular mediante calentamiento, por ejemplo a una temperatura que va de 20°C a 150°C.
- 25 Según un modo de realización particular del procedimiento de acuerdo con la invención, la capa de dispersión acuosa de partículas de polímero filmógeno presenta un grosor que puede ir de 1 micrón a 300 micrones, y en particular de 1 micrón a 150 micrones.
- 30 El material adhesivo se deposita generalmente en forma de una capa de material que presenta un grosor que puede ir de 0,5 micrones a 200 micrones, y en particular de 1 micrón a 100 micrones.
- Este procedimiento puede inspirarse en particular del procedimiento descrito en la patente US nº 5.415.903.
- 35 El artículo obtenido, y en particular el exceso de película, se corta generalmente, antes o después de su aplicación, según el tamaño y la forma deseada con pequeñas tijeras, un corta-uñas o raspando la película.
- 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.
- 40 El maquillaje así obtenido se puede eliminar con la ayuda de desmaquillantes habituales en el campo de los esmaltes de uñas.

REIVINDICACIONES

1. Artículo flexible destinado a ser aplicado sobre las uñas postizas o las uñas para su maquillaje y/o su cuidado, que comprende por lo menos:
- 5
- una capa adhesiva, y
 - por lo menos una película polimérica obtenida por evaporación de la fase acuosa de una dispersión acuosa de partículas de por lo menos un polímero filmógeno,
- 10
- caracterizado porque presenta en el estado seco un contenido en materia seca superior al 80% con respecto a su peso total, y porque se puede eliminar mediante desmaquillado con la ayuda de un disolvente de acetona, éster y/o alcohol inferior.
- 15
2. Artículo según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende además entre la capa adhesiva y la película polimérica por lo menos una película de esmalte coloreado.
3. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque dicha película polimérica es transparente.
- 20
4. Artículo según la reivindicación 2 o 3, caracterizado porque la película de esmalte se obtiene por reticulación o evaporación de la fase disolvente orgánica o acuosa de una disolución o dispersión de por lo menos un polímero filmógeno.
- 25
5. Artículo según la reivindicación 4, caracterizado porque la película es a base de nitrocelulosa y/o un éster de celulosa.
6. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque presenta un contenido en materia seca superior al 85% en peso con respecto a su peso total.
- 30
7. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque presenta una recuperación con agua llevada a 25°C inferior o igual al 20%, en particular inferior o igual al 16%, y particularmente inferior o igual al 10%.
- 35
8. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque presenta un módulo de conservación E' superior o igual a 1 MPa, en particular que va de 1 MPa a 5000 MPa, en particular superior o igual a 5 MPa, en particular que va de 5 a 1000 MPa, y más particularmente superior o igual a 10 MPa, por ejemplo que va de 10 a 500 MPa a una temperatura de 30°C y una frecuencia de 0,1 Hz.
- 40
9. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque posee una deformación a la ruptura ϵ_r superior o igual al 5%, en particular que va de 5 a 500% y/o una energía de ruptura por unidad de volumen W_r , superior o igual a 0,2 J/cm³, en particular que va de 0,2 a 100 J/cm³.
- 45
10. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el tamaño de las partículas de polímeros de dicha dispersión acuosa varía de 5 a 500 nm, y es en particular de 10 a 150 nm.
11. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho polímero filmógeno se selecciona de entre los polímeros sintéticos de tipo radicalario, los polímeros sintéticos de tipo policondensado y los polímeros de origen natural eventualmente modificados.
- 50
12. Artículo según la reivindicación 11, caracterizado porque dicho polímero sintético de tipo radicalario es un polímero de tipo homopolímero o copolímero, vinílico y/o acrílico.
13. Artículo según la reivindicación 11, caracterizado porque dicho polímero sintético de tipo policondensado se selecciona de entre los poliuretanos aniónicos, catiónicos, no iónicos o anfóteros, los poliuretanos acrílicos, los poliuretanos polivinilpirrolidonas, los poliésteres poliuretanos, los poliéter poliuretanos, las poliureas, los poliurea/poliuretanos, los poliuretanos siliconados, los poliésteres, los poliésteres amidas, los poliésteres de cadena grasa, las poliamidas y las resinas epoxiésteres.
- 55
14. Artículo según la reivindicación 11, caracterizado porque dicho polímero de origen natural, eventualmente modificado, se selecciona de entre la resina shellac, la goma de sandaraca, los damares, los elemíes, los copales, los polímeros celulósicos insolubles en agua tales como la nitrocelulosa y los ésteres de celulosa modificados.
- 60
15. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicha dispersión acuosa es una dispersión acuosa de partículas de poliéster-poliuretano, en particular aniónico.
- 65

16. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicha dispersión acuosa de partículas de polímero es una dispersión acuosa de polímero acrílico, que presenta unas propiedades de solubilidad a 25°C en unos disolventes orgánicos que corresponden a los parámetros medios de solubilidad dD, dP y dH de HANSEN que satisfacen a las condiciones siguientes:

- dD = 17,5
- dP = 7
- dH = 7,6

5

10 con un radio R que va de 5 a 10, y en particular de 5 a 6.

17. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicha dispersión es una dispersión que comprende en un medio acuoso aceptable:

- 15 a) unas partículas sólidas dispersadas en el medio acuoso de un primer polímero filmógeno que tiene por lo menos una temperatura de transición vítrea Tg1 superior o igual a 30°C, y
- b) unas partículas sólidas dispersadas en el medio acuoso de un segundo polímero filmógeno que tiene por lo menos una temperatura de transición vítrea Tg2 inferior o igual a 0°C,

20

estando el primer polímero filmógeno presente en una cantidad que va del 50% al 90% en peso, con respecto al peso total de los primer y segundo polímeros filmógenos.

18. Artículo según la reivindicación 17, caracterizado porque dicha dispersión acuosa es una dispersión acuosa de partículas de por lo menos un poliuretano y de por lo menos un polímero radicalario con grupo carboxílico.

25

19. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicha dispersión es una dispersión de partículas, comprendiendo las partículas por lo menos una fase flexible por lo menos en parte externa que comprende por lo menos un polímero flexible que tiene por lo menos una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 60°C y por lo menos una fase rígida por lo menos en parte interna, siendo la fase rígida un material amorfo que tiene por lo menos una temperatura de transición vítrea superior a 60°C, estando el polímero flexible fijado parcialmente por injerto químico sobre la fase rígida.

30

20. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicha película polimérica es una película multicapa realizada por superposición de por lo menos dos, incluso más, capas obtenidas respectivamente por evaporación de la fase acuosa de dispersión de partículas de polímero(s) filmógeno(s) de naturaleza diferente.

35

21. Artículo según la reivindicación 20, caracterizado porque dicha película está realizada a partir:

40

- de una primera dispersión acuosa de por lo menos un polímero filmógeno que tiene por lo menos una, en particular que tiene una, temperatura de transición vítrea Tg1 inferior o igual a 20°C, en particular que va de -120°C a 20°C, y particularmente inferior a 10°C, en particular que va de -120°C a 0°C, y más particularmente que va de -70°C a -30°C, siendo dicha primera dispersión depositada sobre un soporte, y después secada a una temperatura de 50 a 150°C, y
- de una segunda dispersión acuosa depositada sobre la capa de la primera dispersión, teniendo dicha segunda dispersión acuosa de por lo menos un polímero filmógeno por lo menos una, en particular que tiene una, temperatura de transición vítrea Tg2 superior o igual a 30°C, en particular de 30°C a 200°C, y ventajosamente superior o igual a 50°C, en particular que va de 50°C a 200°C, y particularmente superior o igual a 80°C, en particular que va de 80°C a 180°C,

45

50

siendo el conjunto después secado a una temperatura de 50 a 150°C, en particular a una temperatura superior a 100°C.

55

22. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicha dispersión comprende además por lo menos un agente auxiliar de filmificación.

23. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicha dispersión acuosa comprende además por lo menos un pigmento y/o por lo menos un nácar y/o por lo menos unas escamas y/o por lo menos una carga complementaria.

60

24. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicha dispersión comprende además un colorante hidrosoluble.

65

25. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicha capa adhesiva

comprende por lo menos un material adhesivo.

5 26. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la capa adhesiva es tal que dicho artículo no se puede quitar por pelado cuando está aplicado en la superficie de una uña sintética o natural después de por lo menos 24 horas de colocación.

10 27. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones 25 o 26, 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, de Tg que varía entre 0°C y 45°C, injertados por unas cadenas que se derivan de monómeros acrílicos y/o metacrílicos y que poseen por el contrario una Tg que varía entre 50°C y 200°C, y los poliisobutilenos que presentan una masa molar relativa Mv superior o igual a 10000 e inferior o igual a 150000.

15 28. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende además un soporte amovible, en particular constituido por una película plástica modificada por un tratamiento de superficie por silicona o por unas sales de ácidos grasos de C₁₂ a C₂₂.

20 29. 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 postizas o las uñas para su maquillaje y/o su cuidado, que comprende por lo menos una capa adhesiva, y por lo menos una película polimérica obtenida por evaporación de la fase acuosa de una dispersión acuosa de partículas de por lo menos un polímero filmógeno, que puede ser desmaquillada con la ayuda de un disolvente, pudiendo dicha película polimérica ser según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5 y 11 a 24, y pudiendo dicho artículo comprender además las características según las reivindicaciones 25 a 28, siendo el acondicionamiento tal que el artículo se encuentra conservado en una forma parcialmente seca.

30 30. Producto según la reivindicación 29, caracterizado porque dicho artículo posee un contenido en materia seca inferior al 80%, en particular inferior al 75% y más particularmente inferior al 70% en peso con respecto al peso total de dicho artículo.

31. Producto según la reivindicación 29 o 30, caracterizado porque el acondicionamiento comprende un depósito adecuado para contener de manera estanca dicho artículo.

35 32. 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
- 40 b) por lo menos una capa de una dispersión acuosa de partículas de por lo menos un polímero filmógeno, siendo la evaporación de la fase acuosa realizada consecutivamente al depósito de ésta con el fin de obtener una película polimérica.

45 33. Procedimiento según la reivindicación 32, caracterizado porque se forma además, entre la capa adhesiva y la película polimérica, una película de esmalte coloreado.

34. Procedimiento según la reivindicación 33, caracterizado porque la película de esmalte se obtiene por reticulación y/o evaporación de la fase orgánica o acuosa de una disolución o dispersión de por lo menos un polímero filmógeno.

50 35. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 32 a 34, caracterizado porque dicha dispersión acuosa de partículas de polímero(s) filmógeno(s) es tal como se define en las reivindicaciones 10 a 24.

36. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 32 a 35, caracterizado porque dicho material adhesivo es tal como se define en las reivindicaciones 25 a 27.

55 37. Procedimiento de preparación de un producto según cualquiera de las reivindicaciones 29 a 31, que comprende 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
- 60 b) por lo menos una capa de una dispersión acuosa de partículas de por lo menos un polímero filmógeno, siendo la evaporación de la fase acuosa de la película realizada consecutivamente al depósito de dicha composición y controlada con el fin de obtener un artículo parcialmente seco, y

c) el acondicionamiento de dicho artículo en un estado parcialmente seco dentro de un acondicionamiento sustancialmente estanco al aire.

5 38. Procedimiento de maquillaje de las uñas que utiliza un artículo tal como se ha definido en las reivindicaciones 1 a 28, que comprende el hecho de aplicar la cara adhesiva de dicho artículo sobre una uña natural o sintética.