

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 592 878**

51 Int. Cl.:

B32B 9/00 (2006.01)

G01N 33/558 (2006.01)

A61K 8/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.01.2009** **PCT/US2009/032624**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.08.2009** **WO09097517**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.01.2009** **E 09707106 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.06.2016** **EP 2237947**

54 Título: **Artículo adhesivo que contiene colorante y/o agente activo**

30 Prioridad:

30.01.2008 US 24721 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.12.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

KERGOSIEN, GUILLAME y
MEATHREL, WILLIAM

74 Agente/Representante:

TOMAS GIL, Tesifonte Enrique

ES 2 592 878 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

Artículo adhesivo que contiene colorante y/o agente activo

5 Referencia cruzada a las solicitudes relacionadas

[0001] Esta solicitud reivindica la prioridad sobre la solicitud provisional de EE.UU. nº 61/024,721, presentada el 30 de enero de 2008.

10 Campo de la invención

[0002] La presente invención generalmente se refiere a artículos adhesivos para su uso en mucosas o materiales queratínicos al igual que a métodos del uso de tales artículos en mucosas o materiales queratínicos para conseguir un resultado deseado o un beneficio, y a métodos de fabricación de tales artículos adhesivos. Tales artículos pueden ser usados, por ejemplo, para fines de maquillaje, cuidado cutáneo o cuidado bucal. Otras aplicaciones potenciales para el artículo incluyen una cubierta temporal para las uñas dañadas, rotas o desgarradas, un cubierta de camuflaje para las imperfecciones cutáneas tales como las manchas de la edad, el acné o las cicatrices, un dispositivo de liberación de agentes activos tales como fragancias o agentes farmacéuticamente activos, y un tatuaje temporal.

20 Antecedentes de la invención

[0003] La aplicación de color a las uñas de las manos suele requerir generalmente tiempo, requiere una aplicación de diferentes capas de esmaltes de uñas, cada una de las cuales hay que dejar secar. A pesar de este engorroso proceso de aplicación, después solo 3 a 5 días, la laca puede desconcharse y el brillo de la laca disminuye, haciendo que el usuario tenga que retirar la laca y comenzar el proceso de nuevo.

[0004] Además, cuando el esmalte de uñas tiene color, su aplicación es difícil y lleva mucho tiempo debido a que el usuario generalmente intenta evitar que el esmalte se extienda sobre el contorno de la uña, retocar la uña utilizando un solvente es difícil porque disuelve las áreas esmaltadas de las uñas donde el esmalte se ha aplicado apropiadamente además de las áreas a las que la barniz se ha extendido.

[0005] De este modo, se buscan formas diferentes para aplicar materiales decorativos a las uñas y otros materiales queratínicos.

[0006] La patente de EE.UU. 4.903.840 se refiere a un producto de revestimiento de uñas asegurable mediante adhesivo. El material tipo esmalte de uñas se proporciona en forma semi-sólida sobre una hoja de papel con adhesivo en la parte posterior que, cuando se retira, expone el adhesivo de los recubrimientos de uña. Los recubrimientos de uña se cortan, después de su retirada de un embalaje hermético, en secciones individuales, se sitúan en las uñas y se presionan sobre las uñas para asegurarlos en ellas, temporalmente, es decir, hasta que se decide retirarlos. El producto de esmalte de uñas semi-sólido se sella inicialmente en un sobre hermético para asegurar que los recubrimientos no se sequen completamente durante el transporte y el almacenamiento. El uso de este sobre hermético es restrictivo, y no se pueden evitar ya que el producto aún contiene solvente. Después de un corto periodo de tiempo fuera del sobre hermético, el artículo se vuelve difícil de aplicar ya que no estira fácilmente y tiende a romperse cuando se aplica en una superficie curvada.

[0007] La solicitud de patente de EE.UU. 2005/255061 proporciona ejemplos de fórmulas de película utilizables en un adorno de uña. Algunos ejemplos tienen los mismos inconvenientes mencionados anteriormente con respecto a la US 4.903.840. Otros ejemplos tienen poca resistencia a la abrasión lo que lleva a características de desgaste pobres.

[0008] La patente de EE.UU. 5.415.903 de LTS Lohman Therapie-Systeme GmbH & Co. KG generalmente se refiere a un laminado autoadhesivo, adaptable a los dedos de las manos y los pies, que contiene a) una capa de polímero filmógeno que contiene al menos un plastificante, b) una capa adhesiva sensible a la presión situada sobre el mismo, y c) una película portadora extraíble que cubre la capa adhesiva sensible a la presión, donde la capa filmógena a) está también cubierta por otro lado con d) una capa protectora, que es asimismo extraíble y es resistente a los otros constituyentes del laminado y los materiales usados en la preparación del laminado. Los ejemplos no llevan a laminados que tienen elasticidad suficiente. En términos generales, cuando los laminados se aplican a uñas curvadas, es necesario/deseable que los laminados se puedan estirar (tengan elasticidad suficiente) para evitar arrugas en los lados de la uña.

[0009] La patente francesa 2870452 de L'Oréal se refiere a un artículo flexible con efecto óptico, de presentación y/u olfativo para maquillaje, cuidado de las uñas y/o uñas que incluye una capa adhesiva para fijar en la uña una película orgánica y un material con efecto óptico, de prestación y/u olfativo.

[0010] La patente francesa 2870453 / WO2005112874 de L'Oréal se refiere a un artículo flexible que se usa para maquillar y/o cuidar las uñas y/o las uñas postizas, que comprende: al menos una capa adhesiva que se utiliza para fijar el artículo a la uña, y al menos una película reticulada.

[0011] La patente francesa 2870454 de L'Oréal se refiere a un artículo flexible para maquillaje, cuidado de las uñas y/o cuidado de las uñas postizas que comprende una capa adhesiva, y una película polimérica obtenida por evaporación de fase acuosa de una dispersión acuosa de partículas de al menos un polímero filmógeno.

[0012] La solicitud de patente PCT WO2007/039832 de L'Oréal se refiere a un método para maquillaje y/o cuidado de las uñas que comprende un encolado sobre la uña, mediante un adhesivo, una hoja flexible que comprende al menos una capa de al menos un material orgánico y/o inorgánico, el material orgánico o inorgánico y/o el adhesivo contienen al menos un compuesto de silicona, dicha hoja tiene un grosor en el rango de 1 μ m a 2 mm.

[0013] Sin embargo, sigue existiendo una necesidad de artículos adhesivos mejorados que sean de larga duración y/o que se puedan aplicar rápida y fácilmente.

[0014] Por consiguiente, un aspecto de la presente invención es un artículo de cuidado y/o maquillaje y/o de tratamiento para mucosas o materiales queratínicos que tenga tales propiedades y/o que sea capaz de afrontar o superar los problemas anteriormente mencionados con las composiciones del estado de la técnica.

Breve resumen de la invención

[0015] La presente invención se refiere a un artículo adhesivo que comprende agente colorante y/o activo para su uso en mucosas o materiales queratínicos.

[0016] La presente invención se refiere además a un artículo adhesivo que comprende agente colorante y/o activo que incluye una capa adhesiva y una capa polimérica. Tal artículo adhesivo puede comprender además una capa protectora o extraíble en uno o ambos lados del artículo.

[0017] La presente invención se refiere a un artículo adhesivo que comprende agente colorante y/o activo que incluye una capa adhesiva y una capa polimérica, donde la capa polimérica tiene una dureza Persoz de menos de 50 segundos, preferiblemente de menos de 40 segundos, más preferiblemente menos de 35 segundos, y de la forma más preferible menos de 30 segundos, y una resistencia a la abrasión correspondiente a una pérdida de peso inferior a 50 mg, preferiblemente inferior a 40 mg, más preferiblemente inferior a 30 mg, y de la forma más preferible inferior a 20 mg, la disposición polimérica está configurada de modo que, cuando el artículo está también sustancialmente libre de solventes, el alargamiento a rotura del artículo es mayor del 30%, preferiblemente mayor del 40%, más preferiblemente mayor del 50%, y de la forma más preferible mayor del 60%, donde dicha capa polimérica comprende al menos un agente filmógeno seleccionado del grupo que consiste en polímeros que comprenden monómeros de estireno, polímeros que comprenden monómeros (met)acrílicos, polímeros que comprenden monómeros de vinilo, celulosas, siliconas, policondensados y sus mezclas derivadas.

[0018] Particularmente, la presente invención se refiere a un artículo decorativo y/o de cuidado cosmético para su aplicación en una mucosas o en un material queratínico, que comprende:

(i) una capa adhesiva que tiene una primera superficie y una segunda superficie opuesta a dicha primera superficie;

(ii) una capa polimérica que comprende al menos un polímero filmógeno, y que tiene una primera superficie en contacto con dicha primera superficie de la capa adhesiva y una segunda superficie opuesta a dicha primera superficie, la segunda superficie de la capa polimérica tiene, cuando el artículo está sustancialmente libre de solvente, una dureza Persoz de menos de 50 segundos, y una resistencia a la abrasión que se corresponde con una pérdida de peso inferior a 50 mg, la capa polimérica tiene, cuando el artículo está sustancialmente libre de solvente, un alargamiento a rotura del artículo mayor del 30%,

donde dicha capa polimérica comprende al menos un agente filmógeno seleccionado del grupo que consiste en polímeros que comprenden monómeros de estireno, polímeros que comprenden monómeros (met)acrílicos, polímeros que comprenden monómeros de vinilo, celulosas, siliconas, policondensados y sus mezclas derivadas.

[0019] La presente invención se refiere además a métodos para aplicar un artículo adhesivo que comprende agente colorante y/o activo para mucosas o un material queratínico.

[0020] La presente invención también se refiere a métodos para tratar, cuidar, maquillar o mejorar la apariencia de mucosas o materiales queratínicos que comprenden la aplicación de artículos adhesivos de la presente invención a las mucosas o materiales queratínicos para tratar, cuidar, maquillar y/o mejorar la apariencia de los materiales queratínicos.

[0021] La presente invención se refiere además a métodos para la fabricación de un artículo adhesivo que incluyen una capa adhesiva y una capa funcional o polimérica que comprende al menos un colorante y/o al menos un agente activo, que comprende: poner en contacto un primer laminado que comprende la capa adhesiva con un segundo laminado que comprende la capa funcional o polimérica para formar una hoja que comprende la capa adhesiva y la capa funcional o polimérica. Preferiblemente, la capa adhesiva es adyacente y está en contacto con la capa funcional o polimérica.

Luego, la hoja se puede cortar en un tamaño apropiado y dar forma para formar el artículo decorativo y/o de cuidado adhesivo.

[0022] La presente invención también se refiere a métodos para la fabricación de un artículo adhesivo que comprende la preparación de un primer laminado mediante el revestimiento de una capa adhesiva sobre un primer sustrato, la preparación de un segundo laminado mediante el revestimiento de una capa polimérica o funcional sobre un segundo sustrato, y poner en contacto el primer laminado con el segundo laminado para formar un artículo adhesivo. Tales procesos también pueden incluir la exposición del primer laminado a temperaturas elevadas para eliminar materiales solventes y/o de reticulación presentes en la capa adhesiva. Tales procesos pueden además incluir el corte de los artículos adhesivos en varios tamaños y formas para una fácil aplicación en mucosas o materiales queratínicos tales como las uñas.

[0023] Debe entenderse que la descripción general anterior y la siguiente descripción detallada son ilustrativas y aclaratorias únicamente, y no son restrictivas de la invención.

Breve descripción de los dibujos

[0024]

La fig. 1 representa una vista en sección transversal de la producción de un primer laminado formado por el recubrimiento de una capa adhesiva sobre un sustrato.

La fig. 2 representa una vista en sección transversal de la producción de un segundo laminado formado por el recubrimiento de una capa polimérica sobre un sustrato.

La fig. 3 representa una vista en sección transversal de la producción de un artículo adhesivo por la puesta en contacto del primer y el segundo laminado de las figuras precedentes.

La fig. 4 representa una vista en sección transversal de un ejemplo de un artículo decorativo conforme a la presente invención según se prepara en los ejemplos 1 y 2.

La fig. 5 es una vista en sección transversal de un ejemplo de muestras que se aplican a un disco de modo que las muestras son perpendiculares al movimiento de la rueda e igualmente distanciadas entre sí útil para determinar la resistencia a la abrasión.

La fig. 6 representa una vista en sección transversal de un ejemplo de una muestra con forma de pajarita útil para determinar la resistencia a la tracción.

Descripción detallada de la invención

[0025] Como se utiliza en este caso, la expresión "al menos uno" significa uno o más y así incluye componentes individuales al igual que mezclas/combinaciones.

[0026] Aparte de en los ejemplos operativos, o cuando se indique de otro modo, todos los números que expresan cantidades de ingredientes y/o condiciones de reacción se deben entender como modificados en todos los casos mediante el término "aproximadamente", que significa entre un 10% y un 15% del número indicado.

[0027] "Cosméticamente aceptable" significa que el artículo en cuestión es compatible con cualquier material queratínico. Por ejemplo, "medio cosméticamente aceptable" se refiere a un medio que es compatible con cualquier material queratínico.

[0028] "Material queratínico" incluye, por ejemplo, piel, pelo, uñas, pestañas, párpados, cejas, labios y cualquier otra área del cuerpo o de la piel facial. "Sustituido", como se utiliza en este caso, significa que comprende al menos un sustituyente. Ejemplos no limitativos de sustituyentes incluyen átomos, tales como átomos de oxígeno y átomos de nitrógeno, al igual que grupos funcionales, tales como grupos de hidroxilo, grupos de éter, grupos de alcoxi, grupos de aciloxialqui, grupos de oxialquileo, grupos de polioxialquileo, grupos de ácido carboxílico, grupos de amina, grupos de acilamino, grupos de amida, grupos que contienen halógeno, grupos de éster, grupos de tiol, grupos de sulfonato, grupos de tiosulfato, grupos de siloxano y grupos de polisiloxano. El(los) sustituyente(s) puede(n) ser además sustituido(s).

[0029] "Volátil", como se utiliza en este caso, significa que tiene un punto de inflamabilidad inferior a aproximadamente 100°C.

[0030] "No volátil", como se utiliza en este caso, significa que tiene un punto de inflamabilidad mayor que aproximadamente 100°C.

[0031] "Hidrosoluble", como se utiliza en este caso, significa que el producto de reacción retiene su estructura y no solubiliza por exposición al agua.

[0032] Las composiciones, métodos y equipos de la presente invención pueden comprender, consistir en, o consistir esencialmente en los elementos esenciales y las limitaciones de la invención descritos aquí, al igual que cualquier

ingrediente adicional u opcional, componente o limitación descrito aquí o cualquier ingrediente de otro modo útil encontrado en las composiciones de cuidado personal para su aplicación a materiales queratínicos.

[0033] "Dureza Persoz" se puede determinar por cualquiera de los medios adecuados en la técnica. Por ejemplo, la dureza Persoz se puede determinar usando un péndulo Persoz a una temperatura definida (por ejemplo, 30°C) a una humedad definida (por ejemplo, 50% de humedad relativa). Un protocolo adecuado se expone a continuación:

[0034] Cualquier capa protectora o revestimiento de liberación se retira de la muestra. El lado adhesivo de la muestra se aplica a la placa de vidrio, y a continuación la muestra se seca a 30°C durante 23 horas, y durante 1 hora adicional en el entorno del péndulo.

[0035] El péndulo Persoz se coloca a continuación en la muestra que se aplica a la placa de vidrio. El tiempo que tarda el péndulo Persoz en oscilar de una amplitud de 12° a una amplitud de 4° se determina luego para numerosas rondas (por ejemplo, 10 mediciones), y luego se calcula el promedio.

[0036] La "resistencia a la abrasión" se puede determinar por cualquier medio adecuado en la técnica. Por ejemplo, las muestras se pueden someter a la acción de ruedas abrasivas a una fuerza definida, y su resistencia a tal abrasión se puede determinar.

[0037] Por ejemplo, se puede usar un "5130 ABRASER" disponible en "TABER INDUSTRIES". Tal abrasímetro está normalmente compuesto por:

- a) una mesa que rota a una velocidad de (60 +/- 2) vueltas/min que permite que la muestra se fije;
- b) dos ruedas abrasivas (por ejemplo, Taber CS-10F) con masa lateral de 250g por rueda.
- c) un disco que tiene un diámetro externo de 100 mm.
- d) un dispositivo que porta el disco
- e) un cuentarrevoluciones para determinar el número de revoluciones de la mesa giratoria, y
- f) un dispositivo de succión.

[0038] El abrasímetro se ejecuta a una temperatura definida (por ejemplo, 23°C) y a una humedad definida (por ejemplo, 26% HR).

[0039] Un protocolo adecuado se expone a continuación.

[0040] Primero, limpiar el disco con un solvente adecuado tal como acetona. Después, preparar muestras múltiples para llevar a cabo análisis de resistencia a la abrasión, (por ejemplo, ocho muestras). Muestras adecuadas para ruedas de un tamaño identificado anteriormente son 10 mm x 20 mm. Eliminar cualquier capa protectora o revestimiento de liberación de las muestras que deben evaluarse. Las muestras se aplican al disco usando sus lados adhesivos de modo que las muestras estén perpendiculares al movimiento de la rueda e igualmente distanciadas entre sí (véase, la figura 4). El disco con las muestras se seca durante 24 horas a 30°C. Medir el peso del disco con las muestras sobre el mismo para determinar el peso pre-abrasión.

[0041] Antes de tomar mediciones, resurgir la rueda rotándola varias veces (por ejemplo, 20 veces). Luego, programar el abrasímetro para el número deseado de revoluciones, y ejecutar el dispositivo. Después de las revoluciones, medir el peso del disco con las muestras en éste, y determinar la pérdida de peso.

[0042] La "resistencia a la tracción" se puede determinar por cualquiera de los medios adecuados en la técnica. En teoría, la prueba valora las propiedades mecánicas de las muestras extendiéndolas hasta que se rompan. La prueba determina el alargamiento a rotura, el módulo elástico, el estrés de rotura y la energía de rotura. Un protocolo adecuado se expone a continuación.

[0043] Eliminar cualquier capa protectora o revestimiento de liberación de las muestras que deben evaluarse, y secar las muestras a 30°C durante 24 horas. Cortar las muestras que deben evaluarse (por ejemplo, seis muestras) en forma de pajarita (véase, la figura 5 para un ejemplo específico de tal forma).

[0044] Preparar una máquina de análisis de tensión (por ejemplo, un analizador de textura TA-XT2i usado en modo de tracción) en un entorno estándar que incluye una temperatura definida y una humedad relativa definida (por ejemplo, 19°C y 30% HR). Ajustar la máquina a una velocidad de tracción apropiada (por ejemplo, 50 mm/min). Montar la muestra en las abrazaderas de modo que la parte central estrecha de la muestra esté entre las abrazaderas de la máquina, y ejecutar la máquina. El resultado debería ser una curva que describa la tensión (MPa) frente a deformación (%). A partir de esto, el alargamiento de rotura medio para todas las muestras evaluadas puede ser determinado.

[0045] La "pegajosidad" o "trabajo de separación" se puede determinar por cualquiera de los medios adecuados en la técnica. Un ejemplo de un protocolo adecuado se expone a continuación.

[0046] Primero, preparar la muestra que debe evaluarse. La superficie de muestra tiene que ser mayor de 5mm x 5mm.

- [0047] Preparar una máquina de análisis de pegajosidad (por ejemplo, un analizador de textura TA-XT2i) para evaluar el trabajo de separación en la muestra. Instalar la sonda de pegajosidad. La sonda de pegajosidad puede ser un cilindro de acero inoxidable con un diámetro de 5mm. La referencia de esta sonda de pegajosidad puede ser "SMS P/5".
- 5 Después, cualquier capa protectora o revestimiento de liberación debería quitarse de la muestra, y la muestra debería secarse a 30°C durante 24 horas. Después, aplicar una cinta adhesiva de doble cara en una placa a 35°C, y luego aplicar la muestra para ser evaluada en la cinta adhesiva, de modo que el lado no adhesivo de la muestra esté en contacto con la cinta adhesiva.
- 10 [0048] Durante la ejecución del dispositivo, la velocidad antes de la compresión puede ser 0,1 mm/s. La fuerza de compresión (etapa de compresión) puede ser 0,01 MPa (durante 20 segundos). La velocidad después de la compresión (etapa de tracción) puede ser 0,1 mm/s. El trabajo de separación durante la etapa de tracción es evaluado. El valor corresponde al área bajo la curva que corresponde a la presión como función de desplazamiento durante la etapa de tracción (J/m²). El dispositivo se puede ejecutar en un entorno estándar incluyendo una temperatura definida y una
- 15 humedad relativa definida (por ejemplo, 19°C y 30% HR).
- [0049] La "resistencia térmica" se puede determinar por cualquiera de los medios adecuados en la técnica. Un ejemplo de un protocolo adecuado se expone a continuación.
- 20 [0050] Primero, eliminar cualquier capa protectora o revestimiento de liberación de la muestra, y preparar una muestra para su evaluación mediante el secado de la muestra en un ambiente estándar (por ejemplo, secar a 25°C a 50% HR durante 24 horas).
- [0051] Preparar una máquina de análisis de resistencia térmica (por ejemplo, un TGA 209C de Netzsch) según las
- 25 condiciones siguientes.
- Gas de purga: aire (flujo = 30ml/min)
 - Crisol: Platinum cupel 50µl de TA Instruments.
 - Calibración de temperatura: punto de Curie de alumel, Niquel, perkaloy e hierro.
 - 30 - Calibración de peso: peso estándar de 1g
 - Peso de muestra: 3 a 7 mg
 - Tratamiento térmico: calentamiento de 30°C a 400°C a 5°C/min.
- Capa adhesiva
- 35 [0052] Según la presente invención, se proporcionan artículos adhesivos que incluyen una capa adhesiva. Conforme a la presente invención, cualquier material adhesivo adecuado se puede usar en la capa adhesiva. Preferiblemente, el material adhesivo es un adhesivo sensible a la presión, y el adhesivo sensible a la presión es un adhesivo de calidad médica o farmacéutica que es adecuado para aplicaciones cosméticas dado que es no citotóxico, no sensibilizante y no
- 40 irritante.
- [0053] Para los fines de la presente invención, el término "material adhesivo" se refiere a un polímero o un sistema polimérico que tiene propiedades adhesivas que pueden comprender uno o varios polímeros, posiblemente de diferente naturaleza. Este material adhesivo puede ser en forma de una solución polimérica o una dispersión de partículas
- 45 poliméricas en un solvente. Este material adhesivo también puede contener agente modificador de película tal como un plastificante. Como se conoce en la técnica, dependiendo de la naturaleza del material adhesivo, puede ser necesario exponer el material a una fuente de radiación tal como, por ejemplo, haz de electrones, radiación gamma, radiación ultra violeta o energía térmica, para convertir el material en un adhesivo sensible a la presión.
- 50 [0054] Según la presente invención, el material adhesivo se puede elegir de adhesivos de tipo "adhesivos sensibles a la presión", por ejemplo los citados en el "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology" 3ª edición, D. Satas, cuya divulgación se incorpora en la presente por referencia.
- [0055] Según formas de realización preferidas, el material adhesivo puede estar recubierto con un solvente acuoso u
- 55 orgánico directamente sobre un sustrato tal como una capa protectora o desmontable. Según tales formas de realización, el solvente se retira preferiblemente de la capa adhesiva antes de formar artículo adhesivo formando o combinando una capa polimérica o funcional en o con la capa adhesiva.
- [0056] Según otras formas de realización preferidas, el material adhesivo no contiene cantidades eficaces de solvente (esto es, está esencialmente libre de solventes o completamente libre de solventes). Según tales formas de realización,
- 60 la capa adhesiva se puede formar directamente bien sobre un sustrato tal como una capa protectora o capa desmontable o sobre una capa polimérica.
- [0057] Según la presente invención, adhesivos sensibles a la presión a base de solventes adecuados incluyen resinas
- 65 poliméricas disueltas o dispersadas en un solvente. La composición química de la resina polimérica se puede basar en polímeros acrílicos, cauchos naturales y sintéticos, polímeros de silicona y compuestos híbridos que combinan

componentes de caucho y acrílicos o polímeros acrílicos y a base de silicona. Compuestos plastificantes, adherentes, tensioactivos, de reticulación se pueden incluir en la formulación adhesiva para controlar las propiedades físicas de la capa adhesiva seca y polimerizada como se conoce en la técnica.

5 [0058] Materiales adhesivos adecuados incluyen polímeros elegidos de copolímeros de bloque o estadísticos que comprenden al menos un monómero o una combinación de monómeros cuyo polímero resultante tiene una temperatura de transición vítrea inferior a la temperatura ambiente (25°C), estos monómeros o asociaciones de monómeros posiblemente se eligen por ejemplo de butadieno, etileno, propileno, isopreno, isobutileno y una silicona, y sus mezclas derivadas. Ejemplos específicos de tales materiales adecuados incluyen, pero de forma no limitativa, polímeros en
10 bloque de tipo estireno-butadieno-estireno, estireno-(etileno-butileno)-estireno o estireno-isopreno-estireno, por ejemplo los vendidos bajo los nombres comerciales "Kraton®" de SHELL CHEMICAL Co. o "Vector®" de EXXON, poliuretanos, polímeros acrílicos, siliconas, cauchos de butilo, polímeros de etilen-vinil acetato, poliamidas opcionalmente modificadas con cadenas grasas, cauchos naturales y sus mezclas derivadas. Pueden en particular ser copolímeros adhesivos derivados de la copolimerización de monómeros de vinilo con especies poliméricas, por ejemplo los descritos en la
15 patente de EE.UU. N° 6.136.296, o los polímeros descritos en la patente de EE.UU. N° 5.929.173, que tienen una estructura de polímero, con una Tg que varía de 0°C a 45°C, injertado con cadenas derivadas de monómeros acrílicos y/o metacrílicos y que tienen, en cambio, una Tg que varía de 50°C a 200°C.

[0059] Preferiblemente, la adhesividad de la capa adhesiva es de manera que el artículo adhesivo no se puede retirar por pelado manual después de la aplicación a la superficie de un material queratínico durante 8 horas, más preferiblemente 12 horas y más preferiblemente 24 horas.

[0060] La capa adhesiva tiene preferiblemente un grosor de 1 micra a 100 micras, en particular de 1 micra a 50 micras, y de la forma más preferible de 1 micra a 25 micras.

25 [0061] Según formas de realización preferidas, la capa adhesiva lleva a un trabajo de separación (pegajosidad) mayor de 0,5 J/m². Esto es particularmente preferido cuando la capa adhesiva está sustancialmente libre de solvente.

Capa polimérica o funcional

30 [0062] Según la presente invención, se proporcionan artículos adhesivos que comprenden una capa polimérica o funcional. Conforme a la presente invención, la capa polimérica puede ser una capa polimérica única. Sin embargo, la capa polimérica puede también ser una combinación de dos o más subcapas poliméricas que, combinadas, forman la capa polimérica.

35 [0063] Según formas de realización preferidas, la capa polimérica comprende una primera capa y una segunda capa adyacente a dicha primera capa. Si se desea, la segunda capa puede ser sustancialmente transparente. Según formas de realización preferidas, el grosor de la segunda capa es preferiblemente menos de 20 µm, y más preferiblemente menos de 10 µm, la proporción entre el grosor de la primera capa y el grosor de la segunda capa preferiblemente varía
40 de 3 a 50, preferiblemente de 4 a 25, y más preferiblemente de 5 a 20, incluyendo todos los rangos y subrangos entremedias.

[0064] Conforme a la presente invención, la capa polimérica (o subcapa(s)) comprende al menos un polímero formador de película particular. Según formas de realización preferidas, la capa polimérica (o subcapa) opcionalmente comprende además al menos un agente cofilmógeno y/o al menos un agente modificador de película.

[0065] Según formas de realización particularmente preferidas, el artículo adhesivo que comprende la capa polimérica tiene una dureza Persoz de menos de 50 segundos, preferiblemente menos de 40 segundos, más preferiblemente menos de 35 segundos, y de la forma más preferible menos de 30 segundos, y/o una resistencia a la abrasión que
50 corresponde con una pérdida de peso inferior a 50 mg, preferiblemente inferior a 40 mg, más preferiblemente inferior a 30 mg, y de la forma más preferible inferior a 20 mg, la disposición polimérica está configurada de modo que, cuando el artículo está también sustancialmente libre de solvente, el alargamiento a rotura del artículo es mayor de 30%, preferiblemente mayor de 40%, más preferiblemente mayor de 50% y de la forma más preferible mayor de 60%.

55 [0066] Según formas de realización preferidas de la presente invención, la capa adhesiva está directamente en contacto con la capa polimérica. Por consiguiente, se prefiere que los materiales en la capa adhesiva y los materiales en la capa polimérica sean compatibles en virtud de su naturaleza química. Por ejemplo, el solvente para el material adhesivo puede ser capaz de llevar a un aumento en la masa de la película reticulada colocada en contacto con el mismo tal como, por ejemplo, por al menos 10% en peso con respecto al peso inicial de la película reticulada. Tal aumento se
60 puede reflejar más específicamente por una ganancia en la masa de la película.

Polímero filmógeno

65 [0067] Según la presente invención, la capa polimérica comprende al menos un agente filmógeno particular seleccionado del grupo que consiste en polímeros que comprenden monómeros de estireno, polímeros que comprenden monómeros (met)acrílicos, polímeros que comprenden monómeros de vinilo, celulosas, siliconas, policondensados y

sus mezclas derivadas. "Filmógeno" o "agente filmógeno" como se utiliza en este caso se refiere a un polímero o resina que deja una película en el sustrato al que se aplica, por ejemplo, después de que un solvente que acompaña la película anterior se haya evaporado, absorbido y/o disipado en el sustrato.

- 5 [0068] Según formas de realización preferidas de la presente invención, el agente filmógeno es un polímero sólido que tiene un peso molecular mayor que su separación de entrelazado. Para fines de la presente invención, "separación de entrelazado" se puede calcular utilizando el módulo G' de la zona de meseta. Como se explica en el extracto de "Viscoelastic Properties of Polymers" Second Edition 1970 - John D. Ferry - John Wiley & Sons, Inc., página 403 - 404:
- 10 [0069] "En el esquema conceptual de acoplamiento de entrelazado, el parámetro más importante es el peso molecular medio entre los loci de acoplamiento, M_e , o el número medio de átomos de cadena, $jP_e = jM_e/M_0$, donde j es el número de átomos de cadena por unidad de monómero y M_0 el peso molecular del monómero; " ... "Hay diferentes métodos para estimar sus valores.
- 15 [0070] Si G' fuera absolutamente independiente de la frecuencia en la zona de meseta" ... "su valor aquí, que se puede denominar G_{eN}^0 , el módulo de pseudo-equilibrio de la red de entrelazado, podría estar relacionado" ... "con la densidad de las cadenas de la red de entrelazado v_e :

$$G_{eN}^0 = g_N v_e RT = g_N p RT / M_e = 1 / J_{eN}^0$$

20

donde g_N es un factor numérico no lejos de la unidad (no es necesario que sea el mismo que g en la ecuación anterior) y p es la densidad. El valor de G_{eN}^0 podría de forma similar ser obtenido a partir de la zona de meseta del módulo de relajación; o su recíproco, J_{eN}^0 " ... ", a partir de la meseta de la capacitancia de fluencia o la capacitancia de almacenamiento dinámico.

25

[0071] Muchos valores estimados de esta manera se han dado en la bibliografía." Se aportan ejemplos en la tabla 1 a continuación.

Polímero	Temp. °C.	$\log J_{eN}^0$	M_e	J	M_0	jP_e	Ref.
Polímeros de metacrilato							
Metilo (atáctico)	110	-6,79	5.900	2	100	59	15
2-Etil Butil	100	-6,16	21.400	2	170	130	16
<i>n</i> -Hexil	100	-5,94	33.900	2	170	200	17
<i>n</i> -Octil	100	-5,52	87.000	2	198	440	18
Cauchos							
Caucho de Hevea	25	-6,59	5.750	4	68	340	1
1,4-polibutadieno ^a	25	-7,06	1.900	4	54	140	2
1,4-polibutadieno cis ^b	25	-6,88	2.950	4	54	220	19
1,2-polibutadieno	25	-6,79	3.550	2	54	130	1
Copolímero de estireno-butadieno ^c	25	-6,89	3.000	4	65,5	180	20
Caucho de butilo ^d	25	-6,46	8.500	2	56	300	19
Copolímero de etileno-propileno ^e	25	-7,10	1.660	2	34,3	100	21
<i>General</i>							
Poliisobutileno	25	-6,40	8.900	2	56	320	22
Polidimetil siloxano ^f	25	-6,47	8.100	2	74	220	23
Poliestireno ^g	160	-6,30	18.100	2	104	350	3

30

[0072] El agente filmógeno se selecciona del grupo que consiste en polímeros que comprenden monómeros de estireno, polímeros que comprenden monómeros (met)acrílicos, polímeros que comprenden monómeros de vinilo, celulosas, siliconas, policondensados y sus mezclas derivadas.

[0073] Ejemplos de químicas de las cuales se pueden elegir polímeros o copolímeros adecuados incluyen, pero de forma no limitativa, poliolefinas (polietileno, polipropileno, poliisobutileno, etc.), cloruro de polivinilo, acetato de polivinilo y sus derivados, estirénicos, poliacrílicos, poliésteres, poliamidas, poliimidas, polioxialquilenos, polímeros fluorados, celulósicos, polímeros con esqueletos aromáticos, policarbonatos, polisulfonas aromáticas, sulfuro de polifenileno (PPS), éter de polifenileno, polieterimidias, poliamidas aromáticas, poliamida-imidas, poliariletercetonas, poliuretanos, siliconas, polímeros fenólicos, polímeros formofenólicos, epoxis y sus mezclas derivadas.

[0074] Según formas de realización particularmente preferidas, la capa polimérica comprende al menos un agente filmógeno que es capaz de ser reticulado. Según estas formas de realización, cualquier medio de reticulación es aceptable, tal como, por ejemplo, reticulación química, reticulación iónica (complexación) y reticulación física (con enlace de H y/o segregación de fase). Preferiblemente, tal polímero tiene al menos una Tg (temperatura de transición vítrea) por debajo de la temperatura ambiente. Ejemplos adecuados de tales polímeros incluyen, pero de forma no limitativa:

Estirénicos: incluyendo por ejemplo estireno-isopreno-estireno físicamente reticulado, estireno-butadieno-estireno, estireno-etileno/butileno-estireno, y copolímeros en bloque de estireno-etileno/propileno-estireno. Grados comerciales de estas químicas están disponibles bajo el nombre comercial Kraton (por ejemplo, las gamas de producto Kraton G y Kraton D). También están incluidos, por ejemplo, los copolímeros en bloque físicamente reticulados de estireno-butadieno-metilmecacrilato disponibles de Arkema en la gama de productos de Nanostrength;

Poliacrílicos: incluyendo por ejemplo, copolímeros de bloque físicamente reticulados de metilmecacrilato-butilacrilato-metilmecacrilato disponible en Arkema en la gama de productos Nanostrength. También están incluidos, por ejemplo, dispersiones acuosas de acrílico/estireno de reticulación de UV tal como Acronal DS 6252 de BASF;

Siliconas: incluyendo, por ejemplo, caucho de silicona químicamente reticulado grados Elastosil de Wacker (por ejemplo, Elastosil N2010) y copolímeros de acrílico/silicona; y

Policondensados (incluyendo poliuretanos, poliuretanos acrílicos, poliuretano de silicona, poliureas, poliuretanos de poliurea, poliuretanos de poliéster, poliuretanos de poliéter, poliésteres, poliamidas, amidas de poliéster, epoxis) tal como, por ejemplo, copolímeros físicamente reticulados de polidimetilsiloxano-urea de la gama de productos Geniomer de Wacker.

[0075] Según otras formas de realización particularmente preferidas de la presente invención, el polímero filmógeno tiene al menos una Tg superior a la temperatura ambiente y un peso molecular superior al peso de entrelazado del polímero. Ejemplos adecuados de tales polímeros incluyen, pero de forma no limitativa:

Éster de ácido (met)acrílico y/o homo y copolímeros de amida, en particular polímeros resultantes de la polimerización o copolimerización de acrilatos y/o metacrilatos de metil, etil, propil, butil, isobutil, terc-butil, pentil, hexil, ciclohexil, 2 etilhexil, heptil, octil, isobornil, norbornil o adamantil, o las correspondientes (met)acrilamidas. Estos polímeros preferiblemente comprenden hasta un 20% de un comonómero polar tal como, por ejemplo, ácido (met)acrílico, (met)acrilamida, hidroxietil (met)acrilato, 2 hidroxipropil (met)acrilato, (met)acrilonitrilo, y sus mezclas derivadas. También se pueden originar por copolimerización de al menos uno de los monómeros mencionados con estireno o un estireno sustituido;

Éster de vinilo u homo y copolímeros de amida, en particular homo y copolímeros resultantes de la polimerización de vinil acetato, vinil propionato o vinil versatato, con o sin la presencia de un comonómero polar tal como ácido crotonico, ácido aliloxiacético, anhídrido (o ácido) maléico, anhídrido (o ácido) itacónico, vinilacetamida y vinilformamida. De forma similar, tales polímeros pueden originarse por la copolimerización de al menos uno de los monómeros mencionados con estireno o un estireno sustituido. Así, polímeros de vinilo adecuados pueden originarse de la homopolimerización o de la copolimerización de monómeros elegidos de vinil ésteres, estireno o butadieno. Como un ejemplo de ésteres de vinilo, cabe mencionar el vinil acetato, vinil neodecanoato, vinil pivalato, vinil benzoato y vinil t-butil benzoato;

Celulosas y derivados químicos de la celulosa, por ejemplo, ésteres de celulosa tales como acetatos de celulosa, propionatos de celulosa, butiratos de celulosa, acetopropionatos de celulosa y acetobutiratos de celulosa; y

Policondensados, preferiblemente elegidos de los polímeros y copolímeros siguientes: poliuretanos, poliuretanos acrílicos, poliureas, poliuretanos de poliurea, poliuretanos de poliéster, poliuretanos de poliéter, poliésteres, poliéster-amidas, poliésteres de cadena grasa, epoxis.

[0076] Poliésteres incluyen aquellos obtenidos, de una manera conocida, por policondensación de diácidos alifáticos o aromáticos con dioles o polioles alifáticos o aromáticos. Como diácidos alifáticos, se puede hacer uso de ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico o ácido sebácico. Como diácidos aromáticos, se puede hacer uso de ácido tereftálico o ácido isoftálico, alternativamente un derivado tal como anhídrido ftálico. Como dioles alifáticos, se puede hacer uso de etilenglicol, propilenglicol, dietilenoglicol, neopentilglicol, ciclohexano- ω -dimetanol

o 4,4'-(1-metilpropilideno)-bisfenol. Como polioles, se puede hacer uso de glicerol, pentaeritritol, sorbitol o trimetilolpropano.

[0077] Según otras formas de realización, dispersiones acuosas de partículas, dispersiones acuosas de polímeros filmógenos, o látex se pueden usar en la capa polimérica. Por ejemplo, la capa polimérica puede originarse de la evaporación de la fase acuosa de una dispersión acuosa de partículas de polímero(s) filmógeno(s). Polímeros filmógenos adecuados para este tipo de usos incluyen, pero de forma no limitativa, polímeros sintéticos del tipo policondensado o del tipo de radicales libres, polímeros de origen natural y sus mezclas derivadas. Ejemplos específicos de polímeros filmógenos adecuados incluyen, pero de forma no limitativa, en forma de látex, policondensados, poliuretanos, poliuretano-acrílicos, poliuretano-polivinilpirrolidonas, poliéster-poliuretanos, poliéter-poliuretanos, poliureas, poliurea-poliuretanos, poliésteres, poliéster amidas, poliésteres de cadena grasa, poliamidas, resinas de éster epoxi, y sus mezclas derivadas.

[0078] Los polímeros de tipo radicales libres pueden ser, en particular, polímeros o copolímeros acrílicos y/o de vinilo. Se prefieren los polímeros de radicales libres aniónicos. Como un monómero que porta un grupo aniónico que se puede usar durante la polimerización de radicales libres, cabe mencionar el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, anhídrido maléico, o ácido 2 acrilamido-2-metilpropanesulfónico. Los polímeros acrílicos pueden originarse de la copolimerización de monómeros elegidos de ésteres y/o amidas de ácido acrílico o de ácido metacrílico. Como un ejemplo de monómeros de tipo éster, cabe mencionar el metil metacrilato, etil metacrilato, butil metacrilato, isobutil metacrilato, 2 etilhexil metacrilato y lauril metacrilato. Como un ejemplo de monómeros de tipo amida, cabe mencionar la N t-butilacrilamida y N t-octilacrilamida.

[0079] También se pueden mencionar los polímeros resultantes de la polimerización de radicales libres de uno o más monómeros de radicales libres del interior y/o parcialmente en la superficie de partículas preexistentes de al menos un polimérico elegido del grupo que consiste en poliuretanos, poliureas, poliésteres, poliéster amidas y/o alquidos. Estos polímeros se denominan generalmente polímeros híbridos.

[0080] El polímero filmógeno está presente en la capa polimérica en una cantidad que varía de aproximadamente 1% a aproximadamente 100%, preferiblemente de aproximadamente 25% a aproximadamente 100%, y preferiblemente de aproximadamente 50% a aproximadamente 100% en peso con respecto al peso total de la capa polimérica incluyendo todas las gamas y subgamas entremedias.

Agente modificador de película

[0081] Según formas de realización preferidas de la presente invención, la capa polimérica puede además opcionalmente comprender al menos un agente modificador de película. Conforme a la presente invención, un "agente modificador de película" es un agente que modifica cualquier propiedad física de la película tal como, por ejemplo, resistencia a la tracción, alargamiento, fragilidad y/o flexibilidad.

[0082] Ejemplos adecuados de agentes modificadores de película incluyen, pero de forma no limitativa, plastificantes, agentes de unión, adherentes, humectantes y agentes antimicrobianos.

[0083] Agentes modificadores de película adecuados incluyen, por ejemplo, glicoles y sus derivados, tal como dietilenoglicol etil éter, dietilenoglicol metil éter, dietilenoglicol butil éter, dietilenoglicol hexil éter, etilenoglicol etil éter, etilenoglicol butil éter o etilenoglicol hexil éter; glicol ésteres, derivados de propilenglicol, y en particular propilenglicol fenil éter, propilenglicol diacetato, dipropilenglicol butil éter, tripropilenglicol butil éter, propilenglicol metil éter, dipropilenglicol etil éter, tripropilenglicol metil éter y dietilenoglicol metil éter, propilenglicol butil éter, ésteres de ácidos, en particular ácidos carboxílicos, tales como citratos, en particular trietil citrato, tributil citrato, trietil acetilcitrato, tributil acetilcitrato, 2 trietilhexil acetilcitrato; ftalatos, en particular dietil ftalato, dibutil ftalato, dioctil ftalato, dipentil ftalato, dimetoxietil ftalato; fosfatos, en particular tricresil fosfato, tributil fosfato, trifenil fosfato, tributoxietil fosfato; tartratos, en particular dibutil tartrato; adipatos; carbonatos; sebacatos; bencil benzoato, butil acetilricinoleato, gliceril acetilricinoleato, butil glicolato, alcánfor, gliceril triacetato, N etil-o,p-toluenosulfonamida, derivados oxietilenados tales como aceites oxietilenados, en particular aceites vegetales tal como aceite de ricino; aceites de silicona y sus mezclas derivadas.

[0084] Si está presente, el agente modificador de película está presente en la capa polimérica en una cantidad que varía de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 99%, preferiblemente de aproximadamente 1% a aproximadamente 75%, y preferiblemente de aproximadamente 10% a aproximadamente 50% en peso con respecto al peso total de la capa polimérica incluyendo todas las gamas y subgamas entremedias, y el agente modificador de película y el agente filmógeno están presentes en la capa polimérica en una proporción en peso de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:100, preferiblemente de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 1:10, preferiblemente de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:5, incluyendo todas las gamas y subgamas entremedias.

Polímero co-filmógeno

[0085] Según formas de realización preferidas de la presente invención, la capa polimérica puede además opcionalmente comprender al menos un polímero co-filmógeno. Preferiblemente, el polímero co-filmógeno tiene un peso molecular (Pm) por debajo de 20000 g/mol.

[0086] Ejemplos preferidos de polímeros co-filmógeno incluyen policondensados tal como los mencionado anteriormente, particularmente en combinación con agentes filmógenos de éster de celulosa. Ejemplos específicos de tales polímeros co-filmógenos incluyen poliésteres (en particular poliésteres de cadena grasa, y más particularmente copolímeros que tienen el nombre CTFA: "copolímero de anhídrido/glicerol/glicidil decanoato" y "ácido adípico, copolímero de neopentil glicol/trimellítico anhídrido"), alquidos, condensados de tosilamida/formaldehído, poliuretanos y poliurea-uretanos, resinas acrílicas, resinas de silicona (no volátil o parcialmente volátil).

[0087] Si está presente, el polímero co-filmógeno está presente en la capa polimérica en una cantidad que varía de aproximadamente 1% a aproximadamente 99%, preferiblemente de aproximadamente 10% a aproximadamente 90%, y preferiblemente de aproximadamente 25% a aproximadamente 75% en peso con respecto al peso total de la capa polimérica incluyendo todas las gamas y subgamas entremedias, y el polímero co-filmógeno y el agente filmógeno están presentes en la capa polimérica en una proporción en peso de aproximadamente 100:1 a aproximadamente 1:100, preferiblemente de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:10, preferiblemente de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1:3, incluyendo todas las gamas y subgamas entremedias.

Capa protectora o desmontable

[0088] Según formas de realización preferidas de la presente invención, el artículo adhesivo puede además opcionalmente comprender al menos una capa o sustrato protector o desmontable. La capa protectora o desmontable puede ser adyacente a la capa adhesiva, la capa polimérica, o ambas. Si es adyacente a la capa adhesiva, la capa protectora o desmontable permite a la capa adhesiva mantener la adhesividad hasta su retirada, y protege la capa adhesiva también. Si es adyacente a la capa polimérica, la capa protectora o desmontable protege la capa polimérica hasta su retirada.

[0089] Capas protectoras o desmontables adecuadas incluyen, pero de forma no limitativa, revestimientos desmontables tales como se conocen en la técnica del parche transdérmico tales como, por ejemplo, una película polimérica de energía baja como el polietileno, PTFE o papel, opcionalmente recubierta con un polímero de liberación como un polímero de silicona.

[0090] Según formas de realización particularmente preferidas de la presente invención, el artículo adhesivo de la presente invención presenta una resistencia térmica que lleva a una pérdida de peso a 250°C inferior al 30%, preferiblemente inferior al 20%, y más preferiblemente inferior al 10%.

[0091] También según formas de realización particularmente preferidas, el artículo adhesivo de la presente invención comprende:

I) una capa adhesiva que tiene una primera superficie y una segunda superficie opuesta a dicha primera superficie; II) una disposición polimérica que puede ser una o varias capas que comprenden al menos un polímero filmógeno, y que tiene una primera superficie en contacto con dicha primera superficie de la capa adhesiva y una segunda superficie opuesta a dicha primera superficie, la segunda superficie de la disposición estratificada polimérica tiene, cuando el artículo está sustancialmente libre de solvente, una dureza Persoz de menos de 50 segundos, preferiblemente menos de 40 segundos, más preferiblemente menos de 35 segundos, y altamente preferiblemente menos de 30 segundos, y una resistencia a la abrasión que se corresponde con una pérdida de peso inferior a 50 mg, preferiblemente inferior a 40 mg, más preferiblemente inferior a 30 mg, y altamente preferiblemente inferior a 20 mg, la disposición polimérica está configurada de modo que, cuando el artículo está también sustancialmente libre de solvente, el alargamiento a rotura del artículo es mayor de 30%, preferiblemente mayor de 40%, más preferiblemente mayor de 50%, y altamente preferiblemente mayor de 60%, la disposición polimérica comprende:

a) una primera capa que tiene dicha primera superficie y que comprende i) un polímero filmógeno como se ha descrito anteriormente; e ii) un agente modificador de película auxiliar como se ha descrito anteriormente; y b) una segunda capa adyacente a dicha primera capa y que tiene dicha segunda superficie de la disposición polimérica, dicha segunda capa comprende un polímero filmógeno elegido de:

1) Éster de ácido (met)acrílico y/o homo y copolímeros de amida, en particular polímeros resultantes de la polimerización o copolimerización de acrilatos y/o metacrilatos de metil, etil, propil, butil, isobutil, terc-butil, pentil, hexil, ciclohexil, 2 etilhexil, heptil, octil, isobornil, norbornil o adamantil, o las correspondientes (met)acrilamidas. Estos polímeros preferiblemente comprenden de 0 a 20% de un comonomero polar tal como ácido (met)acrílico, (met)acrilamida, hidroxietil (met)acrilato, 2 hidroxipropil (met)acrilato y (met)acrilonitrilo. También pueden originarse de copolimerización con un estireno o un estireno sustituido;

2) Vinil éster u homo y copolímeros de amida, en particular homo y copolímeros resultantes de la polimerización de vinil acetato, vinil propionato o vinil versatato, con o sin la presencia de un

comonomero polar tal como ácido crotónico, ácido aliloxiacético, anhídrido (o ácido) maléico, anhídrido (o ácido) itacónico, vinilacetamida y vinilformamida. De forma similar, pueden originarse por la copolimerización de al menos uno de los monómeros mencionados con estireno o un estireno sustituido;

3) Celulosas y derivados de la celulosa, por ejemplo ésteres de celulosa y/o nitrocelulosas tales como acetatos de celulosa, propionatos de celulosa, butiratos de celulosa, acetopropionatos de celulosa y acetobutiratos de celulosa;

4) Policondensados, preferiblemente elegidos de los polímeros y copolímeros siguientes: poliuretanos, poliuretanos acrílicos, poliureas, poliuretanos de poliurea, poliuretanos de poliéster, poliuretanos de poliéter, poliésteres, poliéster-amidas, poliésteres de cadena grasa, epoxis.

[0092] Los poliésteres incluyen los obtenidos, de una manera conocida, por policondensación de diácidos alifáticos o aromáticos con dioles o polioles alifáticos o aromáticos. Como diácidos alifáticos, se puede hacer uso de ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico o ácido sebácico. Como diácidos aromáticos, se puede hacer uso de ácido tereftálico o ácido isoftálico, alternativamente un derivado tal como anhídrido ftálico. Como dioles alifáticos, se puede hacer uso de etilenglicol, propilenglicol, dietilenoglicol, neopentil glicol, ciclohexano-dimetanol, o 4,4'-(1-metilpropilideno)-bisfenol. Como polioles, se puede hacer uso de glicerol, pentaeritritol, sorbitol o trimetilolpropano.

[0093] Según una forma de realización de la invención, el polímero filmógeno es un polímero etilénico de bloque lineal filmógeno, que preferiblemente comprende al menos un primer bloque y al menos un segundo bloque que tienen temperaturas de transición vítrea diferentes (T_g), dicho primer y segundo bloques están conectados uno al otro vía un bloque intermedio que comprende al menos un monómero que constituye el primer bloque y al menos un monómero que constituye el segundo bloque. Ventajosamente, el primer y segundo bloque del polímero de bloque son incompatibles entre sí. Tales polímeros son descritos, por ejemplo, en los documentos EP 1411069 o WO 04/028488, el contenido entero se incorpora por la presente por referencia.

[0094] Según otra forma de realización de la invención, la capa polimérica deriva de la evaporación de la fase acuosa de una dispersión acuosa de partículas de polímero(s) filmógeno(s). En este caso, el polímero filmógeno se puede elegir de dispersiones acuosas de partículas de polímeros filmógenos o alternativamente látex y, en este caso, la composición según la invención comprende al menos una fase acuosa.

[0095] La dispersión acuosa que comprende uno o varios polímeros filmógenos puede ser preparada por expertos en la técnica basándose en su conocimiento general, en particular por polimerización de emulsión o por dispersión del polímero preformado. Entre los polímeros filmógenos de este tipo que se pueden usar en la composición según la presente invención, cabe mencionar polímeros sintéticos, del tipo policondensado o del tipo de radicales libres, polímeros de origen natural y sus mezclas derivadas. Ejemplos específicos de tales materiales incluyen, pero de forma no limitativa, polímeros (homo y copolímeros) que se han mencionado anteriormente, y más particularmente los polímeros de clases 1-3 anteriores.

[0096] Por ejemplo, entre los policondensados, cabe mencionar poliuretanos aniónicos, catiónicos, no iónicos o anfotéricos, poliuretano-acrílicos, poliuretano-polivinilpirrolidonas, poliéster-poliuretanos, poliéter-poliuretanos, poliureas, poliurea-poliuretanos, y sus mezclas derivadas.

[0097] También cabe mencionar poliésteres, poliéster amidas, poliésteres de cadena grasa, poliamidas y resinas de éster epoxi. Tales poliésteres pueden ser obtenidos, de una manera conocida, por policondensación de diácidos alifáticos o aromáticos con dioles o polioles alifáticos o aromáticos. Como diácidos alifáticos, se puede hacer uso de ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico o ácido sebácico. Como diácidos aromáticos, se puede hacer uso de ácido tereftálico o ácido isoftálico, alternativamente un derivado tal como anhídrido ftálico. Como dioles alifáticos, se puede hacer uso de etilenglicol, propilenglicol, dietilenoglicol, neopentil glicol, ciclohexano-dimetanol, o 4,4'-(1-metilpropilideno)-bisfenol. Como polioles, se puede hacer uso de glicerol, pentaeritritol, sorbitol o trimetilolpropano.

[0098] Los polímeros de tipo radicales libres pueden en particular ser acrílicos y/o polímeros o copolímeros de vinilo. Los polímeros de radicales libres aniónicos son preferiblemente usados. Como un monómero que porta un grupo aniónico que se puede usar durante la polimerización de radicales libres, cabe mencionar el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, anhídrido maléico, o 2 ácido acrilamido-2-metilpropanosulfónico. Los polímeros acrílicos pueden originarse de la copolimerización de monómeros elegidos de ésteres y/o amidas de ácido acrílico o de ácido metacrílico. Como un ejemplo de monómeros de tipo éster, cabe mencionar metil metacrilato, etil metacrilato, butil metacrilato, isobutil metacrilato, 2 etilhexil metacrilato y lauril metacrilato. Como un ejemplo de monómeros de tipo amida, cabe mencionar N t-butilacrilamida y N t-octilacrilamida. Los polímeros de vinilo pueden originarse de la homopolimerización o de la copolimerización de monómeros elegidos de ésteres de vinilo, estireno o butadieno. Como un ejemplo de ésteres de vinilo, cabe mencionar el vinil acetato, vinil neodecanoato, vinil pivalato, vinil benzoato y vinil t-butil benzoato. Copolímeros acrílico/silicona también pueden usarse.

[0099] Cabe mencionar los polímeros resultantes de la polimerización de radicales libres de uno o varios monómeros de radicales libres dentro de y/o parcialmente en la superficie de partículas preexistentes de al menos un polímero elegido

del grupo que consiste en poliuretanos, poliureas, poliésteres, amidas de poliéster y/o alquidos. Estos polímeros se denominan generalmente polímeros híbridos.

Colorantes y agentes activos

5

[0100] Según formas de realización preferidas de la presente invención, los artículos adhesivos además comprenden un agente colorante y/o activo en al menos una de las capas del artículo. Preferiblemente, la capa polimérica comprende agente colorante y/o activo. Sin embargo, la capa adhesiva puede contener agente colorante y/o activo además de, o en vez de, la capa polimérica. Los colorantes tales como pigmentos o tintes pueden proporcionar beneficios estéticos a los materiales queratínicos a los que los artículos se han aplicado. Los agentes activos pueden proporcionar beneficios cosméticos o farmacológicos a los materiales queratínicos a los que los artículos se han aplicado.

10

15

[0101] Así, por ejemplo, las composiciones pueden incluir agentes de endurecimiento o consolidantes para materiales queratinosos, activos que favorecen el crecimiento de las uñas tal como metilsulfonilmetano y/o activos para el tratamiento de diversos trastornos localizados en las uñas, por ejemplo, antimicóticos o antimicrobianos.

20

[0102] Los colorantes adecuados incluyen pigmentos, tintes y nácares usados de forma convencional en composiciones cosméticas, incluyendo tanto colorantes orgánicos como inorgánicos, usados de forma convencional en composiciones cosméticas. Los pigmentos incluyen partículas blancas o de color, minerales u orgánicas, destinadas a la coloración y/o la opacidad del producto resultante. Preferiblemente, los pigmentos o nácares, si están presentes, están presentes en una cantidad que varía de 0,01 a 30 % en peso, más preferiblemente de 0,01 a 20 % en peso, y de la forma más preferible de 0,02 a 10 % en peso, con respecto al peso total del artículo adhesivo, incluyendo todas las gamas y subgamas entremedias.

25

[0103] Ejemplos específicos de pigmentos adecuados incluyen, pero de forma no limitativa, los óxidos de titanio, de zirconio o de cerio, al igual que los óxidos de zinc, de hierro o de cromo, azul férrico, violeta de manganeso, ultramarino e hidróxido de cromo.

30

[0104] El pigmento puede también tener una estructura que puede ser, por ejemplo, del tipo sericita/óxido de hierro marrón/dióxido de titanio/sílice. Tal pigmento es comercializado, por ejemplo, bajo la referencia COVERLEAF NS o JS por la compañía CHEMICALS AND CATALYSTS y tiene una proporción de contraste cerca de 30.

35

[0105] El pigmento puede también tener una estructura que puede ser, por ejemplo, microesferas de sílice que contienen óxido de hierro. Un ejemplo de un pigmento que tiene esta estructura es comercializado por la compañía MIYOSHI bajo la referencia PC BALL PC-LL-100 P.

40

[0106] Pigmentos orgánicos adecuados que se pueden usar conforme a la presente invención incluyen negro de carbono, pigmentos del tipo D & C, lacas basadas en carmín, bario, estroncio, calcio, aluminio o diqueto-pirrolopirrol (DPP) descritos en los documentos EP-A-542669, EP-A-787730, EP-A-787731 y WO-A- 96/08537, el contenido entero se incorpora por la presente por referencia.

45

[0107] "Nácares" son partículas con color de cualquier forma, iridescentes o no, sobre todo producidas en la capa de ciertos moluscos o alternativamente sintetizadas, y que muestran un efecto de color por interferencia óptica. Nácares adecuados se pueden seleccionar de los pigmentos nacarados tales como mica de titanio recubierta con un óxido de hierro, mica recubierta con oxiclورو de bismuto, mica de titanio recubierta con óxido de cromo, mica de titanio recubierta con un colorante orgánico al igual que pigmentos nacarados basados en oxiclورو de bismuto, y partículas de mica, cuya superficie está recubierta con al menos dos capas sucesivas de óxidos metálicos y/o colorantes orgánicos. Entre los nácares que están disponibles comercialmente, TIMICA, FLAMENCO y DUOCHROME (basado en mica) comercializados por la compañía ENGELHARD, los nácares TIMIRON comercializados por la compañía MERCK, los nácares basados en mica PRESTIGE comercializados por la compañía ECKART y los nácares SUNSHINE basados en mica sintética, comercializados por la compañía SUN CHEMICAL son adecuados.

50

55

[0108] Nácares adecuados pueden poseer un color o brillo amarillo, rosa, rojo, bronce, naranja, marrón, dorado y/o cobre. Tales nácares adecuados incluyen los nácares de color dorado, principalmente comercializados por la compañía ENGELHARD bajo el nombre Brillant gold 212G (Timica), Gold 222C (Cloisonne), Sparkle gold (Timica), Gold 4504 (Chromalite) y Monarch gold 233X (Cloisonne); los nácares de bronce sobre todo comercializados por la compañía MERCK bajo la designación Bronze fine (17384) (Colorona) y Bronze (17353) (Colorona) y por la compañía ENGELHARD bajo la designación Super bronze (Cloisonne); los nácares naranjas sobre todo comercializados por la compañía ENGELHARD bajo la designación Orange 363C (Cloisonne) and Orange MCR 101 (Cosmica) y por la compañía MERCK bajo la designación Passion orange (Colorona) and Matte orange (17449) (Microna); los nácares marrones sobre todo comercializados por la compañía ENGELHARD bajo la designación Nu-antique copper 340XB (Cloisonne) y Brown CL4509 (Chromalite); los nácares con un brillo cobre sobre todo comercializados por la compañía ENGELHARD bajo la designación Copper 340A (Timica); los nácares con un brillo rojo sobre todo comercializados por la compañía MERCK bajo la designación Sienna fine (17386) (Colorona); los nácares con un brillo amarillo sobre todo comercializados por la compañía ENGELHARD bajo la designación Yellow (4502) (Chromalite); los nácares rojos con un brillo dorado sobre todo comercializados por la compañía ENGELHARD bajo la designación Sunstone G012 (Gemtone);

60

65

- los nácares rosas sobre todo comercializados por la compañía ENGELHARD bajo la designación Tan opal G005 (Gemtone); los nácares negros con un brillo dorado sobre todo comercializados por la compañía ENGELHARD bajo la designación Nu antique bronze 240 AB (Timica), los nácares azules sobre todo comercializados por la compañía MERCK bajo la designación Matte blue (17433) (Microna), los nácares blancos con un brillo plateado sobre todo comercializados por la compañía MERCK bajo la designación Xirona Silver y los nácares naranjas rosas dorados verdes sobre todo comercializados por la compañía MERCK bajo la designación Indian summer (Xirona) y sus mezclas derivadas.
- [0109] Según formas de realización preferidas, una o varias capas del artículo adhesivo según la invención pueden contener colorantes (tintes) hidrosolubles o liposolubles. Si están presente, los colorantes están presentes en una cantidad preferiblemente que varía de 0,01 a 10 % en peso, y más preferiblemente en el rango de 0,01 a 5 % en peso con respecto al peso total del artículo. Ejemplos adecuados de colorantes liposolubles incluyen, por ejemplo, Sudan Red, DC Red 17, DC Green 6, [beta]-caroteno, aceite de soja, Sudan Brown, DC Yellow 11, DC Violet 2, DC Orange 5, quinolina amarillo. Ejemplos adecuados de colorantes hidrosolubles incluyen, por ejemplo, zumo de remolacha y azul de metileno.
- [0110] "Materiales de efecto especial" también se pueden incluir en los artículos de la presente invención, si se desea. Tales materiales pueden poseer efectos ópticos específicos que difieren de la coloración convencional. Preferiblemente, si están presentes, tales materiales de efecto especial están presentes en la capa polimérica. También preferiblemente, tales materiales están presentes en una cantidad suficiente para producir un efecto óptico que sea perceptible a simple vista. Por ejemplo, tales materiales están preferiblemente presentes en una cantidad que varía de 0,01 a 20%, y más preferiblemente de 0,1 a 10% en peso con respecto al peso total del artículo.
- [0111] Materiales de efecto especial adecuados incluyen, pero de forma no limitativa, los que proporcionan efectos goniocromáticos, metálicos, especulares, de foco blando, arcoíris, termocrómicos y/o fotocromáticos. Por ejemplo, tales materiales incluyen partículas con un brillo metálico, colorantes goniocromáticos, pigmentos difractantes, agentes termocrómicos y fotocromáticos, blanqueadores ópticos, al igual que fibras, sobre todo fibras de interferencia. Por supuesto, estos diferentes materiales se pueden combinar para producir dos efectos simultáneamente.
- [0112] "Partículas con un brillo metálico" denotan partículas cuya naturaleza, tamaño, estructura y condición de superficie les permiten reflejar luz incidente sobre todo de una manera no iridiscente. Partículas que tienen una superficie externa sustancialmente plana son también adecuadas, dado que pueden dar lugar más fácilmente, si se lo permite su tamaño, su estructura y su condición de superficie, a reflexión especular intensa, lo que puede luego describirse como un efecto especular. Las partículas con un brillo metálico que se pueden usar en la invención, pueden por ejemplo reflejar todos los componentes de luz visible sin absorber significativamente una o más longitudes de onda. La reflectancia espectral de estas partículas pueden por ejemplo ser mayor de 70% en el rango 400-700 nm, y preferiblemente al menos 80%, o incluso 90% o 95%. Estas partículas generalmente tienen un grosor inferior o igual a 1 μm , sobre todo inferior o igual a 0,7 μm , y en particular inferior o igual a 0,5 μm . La proporción total de partículas con un brillo metálico es sobre todo inferior o igual a 30 % en peso y en particular inferior o igual a 10 % en peso con respecto al peso total del laminado. Las partículas con un brillo metálico que se pueden usar en la invención se seleccionan en particular de: partículas de al menos un metal y/o de al menos un derivado metálico, partículas que tienen un sustrato, orgánico o mineral, monomaterial o multimaterial, recubierto al menos parcialmente con al menos una capa con un brillo metálico, que comprende al menos un metal y/o al menos un derivado metálico, y mezclas de dichas partículas. Entre los metales que pueden estar presentes en dichas partículas, se pueden mencionar, por ejemplo, Ag, Au, Cu, Al, Ni, Sn, Mg, Cr, Mo, Ti, Zr, Pt, Va, Rb, W, Zn, Ge, Te, Se y mezclas o aleaciones de los mismos. Ag, Au, Cu, Al, Zn, Ni, Mo, Cr y mezclas o aleaciones de los mismos (por ejemplo bronce y latones) son los metales preferidos.
- [0113] "Derivados metálicos" se refiere a compuestos derivados de metales, sobre todo óxidos, fluoruros, cloruros y sulfuros. Entre los derivados metálicos que pueden estar presentes en dichas partículas, se pueden mencionar los óxidos metálicos, por ejemplo los óxidos de titanio, sobre todo TiO_2 , de hierro, sobre todo Fe_2O_3 , de estaño, de cromo, sulfato de bario y los compuestos siguientes: MgF_2 , CrF_3 , ZnS , ZnSe , SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , Y_2O_3 , SeO_3 , SiO , HfO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , MoS_2 y mezclas o aleaciones de los mismos.
- [0114] Según formas de realización preferidas, las partículas con un brillo metálico pueden estar compuestas por al menos un metal, tal y como se ha definido previamente, de al menos un derivado metálico, tal y como se ha definido previamente, o de una de las mezclas derivadas. Estas partículas pueden estar al menos parcialmente recubiertas con una capa de otro material, por ejemplo de material transparente tal como en particular colofonia, sílice, estearatos, polisiloxanos, resinas de poliéster, resinas epoxi, resinas de poliuretano y resinas acrílicas. Como ejemplos de estas partículas, se pueden mencionar partículas de aluminio, tal como las comercializadas bajo las designaciones STARBRITE 1200 EAC® por la compañía SIBERLINE y METALURE® por la compañía ECKART. Cabe mencionar también los polvos metálicos de cobre o de mezclas de aleaciones tales como las referencias 2844 comercializadas por la compañía RADIUM BRONZE, los pigmentos metálicos tales como aluminio o bronce, tal como los comercializados bajo las designaciones ROTOSAFE 700 por la compañía ECKART, las partículas de aluminio recubiertas de sílice comercializadas bajo la designación VISIONAIRE BRIGHT SILVER por la compañía ECKART y las partículas de

aleación de metales tales como los polvos de bronce recubiertos con sílice (aleación de cobre y zinc) comercializados bajo la designación VISIONAIRE Bright Natural Gold por la compañía ECKART.

[0115] Según formas de realización preferidas, estas partículas con brillo metálico pueden ser partículas que tienen un sustrato y que por lo tanto tienen una estructura multicapa, por ejemplo de doble capa. Este sustrato puede ser orgánico o mineral, natural o sintético, monomaterial o multimaterial, relleno o hueco. Cuando el sustrato es sintético, se puede producir con una forma que favorezca la formación de una superficie reflectante después del recubrimiento, principalmente después de la deposición de una capa de materiales con un brillo metálico. El sustrato puede, por ejemplo, tienen una superficie plana y la capa de materiales con un brillo metálico puede tener un grosor aproximadamente uniforme. Preferiblemente, el sustrato se puede seleccionar de los metales y los derivados metálicos tal y como se ha mencionado previamente, y también de cristales, cerámicas, alúminas, sílices, silicatos y principalmente aluminosilicatos y borosilicatos, mica sintética tal como fluoroflogopito, y sus mezclas derivadas. La capa con un brillo metálico puede revestir el sustrato completamente o parcialmente, y esta capa puede estar al menos parcialmente cubierta con una capa de otro material, por ejemplo un material transparente.

[0116] Según formas de realización preferidas, la capa con un brillo metálico reviste un sustrato completamente, directa o indirectamente (por ejemplo, al menos una capa intermedia, metálica o no metálica, se interpone entre el sustrato y la capa). Los metales o derivados metálicos que se pueden usar en la capa reflectante son tal y como se han definido anteriormente. Por ejemplo, pueden estar formados por al menos un metal seleccionado de plata, aluminio, cromo, níquel, molibdeno, oro, cobre, estaño, magnesio y sus mezclas derivadas (aleaciones). Plata, cromo, níquel, molibdeno y sus mezclas derivadas, se usan más particularmente. Lo siguiente se puede mencionar particularmente como ejemplos de este segundo tipo de partículas: partículas de vidrio recubiertas con una capa metálica principalmente las descritas en los documentos JP-A-09188830, JP-A-10158450, JP-A-10158541, JP-A-07258460 y JP-A-05017710. Como ejemplos de estas partículas con un sustrato de vidrio, se pueden mencionar las recubiertas respectivamente con plata, oro o titanio, en forma de copos, comercializados por la de compañía NIPPON SHEET GLASS bajo las designaciones MICROGLASS METASHINE. Partículas con un sustrato de vidrio recubierto con plata, en forma de copos, son vendidas bajo la designación MICROGLASS METASHINE REFSX 2025 PS por la compañía TOYAL. Partículas con un sustrato de vidrio recubierto con aleación de níquel/cromo/molibdeno son vendidas bajo la designación CRYSTAL STAR GF 550, GF 2525 por la misma compañía. Las recubiertas bien con óxido de hierro marrón u óxido de titanio, óxido de estaño o una mezcla de los mismos son comercializadas bajo el designación REFLECKS® por la compañía ENGELHARD o bajo la referencia METASHINE MC 2080GP por la compañía NIPPON SHEET GLASS. Estas partículas de vidrio revestidas con metal pueden estar recubiertas con sílice, tal como las comercializadas bajo la designación METASHINE serie PSS1 o GPS1 por la compañía NIPPON SHEET GLASS. Partículas de sustrato de vidrio esféricas, revestidas con metal o no revestidas, son vendidas principalmente bajo la designación PRIZMALITE MICROSPHERE por la compañía PRIZMALITE INDUSTRIES. Pigmentos de la gama METASHINE 1080R comercializados por la compañía NIPPON SHEET GLASS CO. LTD. son también adecuados para la invención. Estos pigmentos, más particularmente descritos en la solicitud de patente JP 2001-11340, son copos de vidrio C que contienen de 65 a 72% de SiO₂, recubiertos con una capa de dióxido de titanio del tipo rutilo (TiO₂). Estos copos de vidrio tienen un grosor medio de 1 micra y un tamaño medio de 80 micras, dando una proporción de tamaño medio/grosor medio de 80. Dan reflejos azules, verdes, amarillos o plateados, dependiendo del grosor de la capa de TiO₂. Otras partículas tienen un sustrato de borosilicato recubierto con plata, y son también denominados "nácares blancos". Partículas con un sustrato metálico tal como aluminio, cobre, bronce, en forma de copos, son vendidos bajo el nombre comercial STARBRITE por la compañía SILBERLINE y bajo el nombre VISIONAIRE por la compañía ECKART. Partículas que tienen un sustrato de mica sintética recubierta con dióxido de titanio, y por ejemplo con tamaño de partícula entre 80 y 100 µm, con un sustrato de mica sintética (fluoroflogopito) recubierto con dióxido de titanio representando 12% del peso total de la partícula, son vendidas bajo la designación PROMINENCE por la compañía NIHON KOKEN. Partículas con un brillo metálico se pueden seleccionar también de partículas formadas a partir de una pila de al menos dos capas con índices refractarios diferentes. Estas capas pueden ser de una naturaleza polimérica o metálica y pueden principalmente incluir al menos una capa polimérica. Así, partículas con un efecto metálico pueden ser partículas derivadas de una película de polímero multicapa. Los materiales para constituir las diferentes capas de la estructura multicapa se seleccionan, por supuesto, de tal manera que doten a las partículas así formadas con el efecto metálico deseado. Tales partículas se describen sobre todo en la WO 99/36477, US 6 299 979 y US 6 387 498 y se identifican más particularmente en la discusión acerca de los agentes goniocromáticos.

[0117] Por "pigmento difractante" nos referimos, en el sentido de la presente invención, a un pigmento capaz de producir una variación de color según el ángulo de observación cuando es iluminado por luz blanca, debido a la presencia de una estructura difractante por luz. Un pigmento difractante puede comprender un rejilla de difracción, capaz de difractar, por ejemplo, un rayo incidente de luz monocromática en direcciones definidas. La rejilla de difracción puede comprender una unidad que se repite regularmente, en particular una línea, siendo la distancia entre dos unidades adyacentes del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la luz incidente. Cuando la luz incidente es policromática, la rejilla de difracción separará los componentes espectrales diferentes de la luz y producirá un efecto de arcoíris. Con respecto a la estructura de los pigmentos difractantes, puede ser útil referirse al artículo "Pigments Exhibiting Diffractive Effects" de Alberto Argoitia y Matt Witzman, 2002, Society of Vacuum Coaters, 45th Annual Technical Conference Proceedings 2002. El pigmento difractante se puede producir con unidades que tienen perfiles diferentes, principalmente, sinuoidal triangular, simétrica o asimétrica, con espacios, de ancho constante o variable. La frecuencia espacial de la rejilla y la profundidad de las unidades será seleccionada con relación al grado de separación de los diferentes órdenes deseados.

- La frecuencia puede variar por ejemplo entre 500 y 3000 líneas por mm. Preferiblemente, las partículas del pigmento difractante tienen cada una forma aplanada, y principalmente tienen forma de copos. Una y la misma partícula de pigmento puede tener dos rejillas de difracción cruzadas, perpendicular o de otro modo. Una estructura posible para el pigmento difractante puede comprender una capa de un material reflectante, cubierto al menos en un lado con una capa de un material dieléctrico. Este último puede dotar al pigmento difractante de rigidez mejorada y durabilidad. El material dieléctrico se puede seleccionar por ejemplo de los materiales siguientes: MgF_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , AlF_3 , CeF_3 , LaF_3 , NdF_3 , SmF_2 , BaF_2 , CaF_2 , LiF y sus combinaciones. El material reflectante se puede seleccionar por ejemplo de los metales y sus aleaciones y también de los materiales reflectantes no metálicos. Entre los metales que se pueden usar, cabe mencionar Al, Ag, Cu, Au, Pt, Sn, Ti, Pd, Ni, Co, Rd, Nb, Cr y sus compuestos, combinaciones o aleaciones. Tal material reflectante, puede por sí mismo, constituir el pigmento difractante, que luego será monocapa. Como una variante, el pigmento difractante puede comprender una estructura multicapa que tenga un núcleo de un material dieléctrico recubierto con una capa reflectante en al menos un lado, o incluso completamente encapsular el núcleo. Una capa de un material dieléctrico puede también cubrir la capa o capas reflectantes. El material dieléctrico usado es entonces preferiblemente inorgánico, y se puede seleccionar por ejemplo de los fluoruros metálicos, óxidos metálicos, sulfuros metálicos, nitruros metálicos, carburos metálicos y sus combinaciones. El material dieléctrico puede estar en estado cristalino, semicristalino o amorfo. El material dieléctrico, en esta configuración, se puede seleccionar, por ejemplo, de los materiales siguientes: MgF_2 , SiO , SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , WO , AlN , BN , B_4C , WC , TiC , TiN , N_4Si_3 , ZnS , partículas de vidrio, partículas de carbono del tipo diamante y sus combinaciones. El pigmento difractante usado se puede seleccionar principalmente de los descritos en la solicitud de patente estadounidense US 2003/0031870 publicada el 13 de febrero de 2003. Un pigmento difractante puede comprender por ejemplo la estructura siguiente: $MgF_2/Al/MgF_2$, un pigmento difractante que tiene esta estructura se comercializa bajo la designación SPECTRAFLAIR 1400 Pigment Silver por la compañía FLEX PRODUCTS, o SPECTRAFLAIR 1400 Pigment Silver FG. La proporción en peso de MgF_2 puede ser entre 80 y 95% del peso total del pigmento.
- [0118] Un agente de coloración goniocromático puede mostrar un cambio de color, también llamado "fallo de color" dependiendo del ángulo de observación, mayor que el que muestran los nácares. Uno o más agentes colorantes goniocromáticos se pueden usar simultáneamente. El agente de coloración goniocromático se puede seleccionar de manera que muestre un cambio de color relativamente grande con el ángulo de observación. El agente de coloración goniocromático se puede seleccionar así para poder observar, en una variación del ángulo de observación de entre 0° y 80° bajo iluminación a 45° , un cambio de color ΔE de la composición cosmética, medido en el espacio colorimétrico CIE 1976, de al menos 2. El agente de coloración goniocromático se puede seleccionar también para que sea capaz de observar, para iluminación a 45° y variación del ángulo de observación entre 0° y 80° , un cambio D_h en el ángulo de tinte de la composición cosmética, en el plano CIE 1976, de al menos 30° e incluso al menos 40° o al menos 60° , e incluso de al menos 100° . El agente de coloración goniocromático se puede seleccionar por ejemplo de estructuras de interferencia multicapa y colorantes de cristal líquido. En el caso de una estructura multicapa, ésta puede comprender por ejemplo al menos dos capas, cada capa, independientemente o no de la otra capa o capas, siendo hecho por ejemplo de al menos un material seleccionado del grupo comprendiendo los materiales siguientes: MgF_2 , CeF_3 , ZnS , $ZnSe$, Si , SiO_2 , Ge , Te , Fe_2O_3 , Pt , Va , Al_2O_3 , MgO , Y_2O_3 , S_2O_3 , SiO , HfO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , TiO_2 , Ag , Al , Au , Cu , Rb , Ti , Ta , W , Zn , MoS_2 , criolita, aleaciones, polímeros y sus combinaciones. La estructura multicapa puede o no mostrar, con respecto a una capa central, simetría con respecto a la naturaleza química de las capas apiladas. Ejemplos de estructuras de interferencia multicapa simétricas que se pueden usar en composiciones hechas conforme a la invención son por ejemplo las estructuras siguientes: $Al/SiO_2/Al/SiO_2/Al$, pigmentos que tienen esta estructura comercializados por la compañía DUPONT DE NEMOURS; $Cr/MgF_2/Al/MgF_2/Cr$, pigmentos que tienen esta estructura comercializados bajo la designación CHROMAFLAIR por la compañía FLEX; $MoS_2/SiO_2/Al/SiO_2/MoS_2$; $Fe_2O_3/SiO_2/Al/SiO_2/Fe_2O_3$ y $Fe_2O_3/SiO_2/Fe_2O_3/SiO_2/Fe_2O_3$, pigmentos que tienen estas estructuras comercializados bajo la designación SICOPEARL por la compañía BASF; $MoS_2/SiO_2/mica\text{-}óxido/SiO_2/MoS_2$; $Fe_2O_3/SiO_2/mica\text{-}óxido/SiO_2/Fe_2O_3$; $TiO_2/SiO_2/TiO_2$ y $TiO_2/Al_2O_3/TiO_2$; $SnO/TiO_2/SiO_2/TiO_2/SnO$; $Fe_2O_3/SiO_2/Fe_2O_3$; $SnO/mica/TiO_2/SiO_2/TiO_2/mica/SnO$, pigmentos que tienen estas estructuras son comercializados bajo la designación XIRONA por la compañía MERCK (Darmstadt). Como ejemplos, estos pigmentos pueden ser los pigmentos de estructura sílice/óxido de titanio/óxido de estaño comercializados bajo el nombre XIRONA MAGIC por la compañía MERCK, los pigmentos de estructura sílice/óxido de hierro marrón comercializados bajo el nombre XIRONA INDIAN SUMMER por la compañía MERCK y los pigmentos de estructura sílice/dióxido de titanio/mica/óxido de estaño comercializados bajo el nombre XIRONA CARIBBEAN BLUE por la compañía MERCK. Cabe mencionar también los pigmentos INFINITE COLORS de la compañía SHISEIDO. Efectos diferentes se obtienen, dependiendo del grosor y la naturaleza de las capas diferentes. Así, con la estructura $Fe_2O_3/SiO_2/Al/SiO_2/Fe_2O_3$ hay transición de verde dorado a rojo grisáceo para capas de SiO_2 de 320 a 350 nm; de rojo a dorado para capas de SiO_2 de 380 a 400 nm; de violeta a verde para capas de SiO_2 de 410 a 420 nm; de cobre a rojo para capas de SiO_2 de 430 a 440 nm.
- [0119] También es posible usar agentes colorantes goniocromáticos de estructura multicapa que comprendan capas poliméricas alternantes. Para ilustrar los materiales que pueden constituir las diferentes capas de la estructura multicapa, cabe mencionar, como una lista no limitativa: polietileno naftalato (PEN) y sus isómeros, por ejemplo 2,6-, 1,4-, 1,5-, 2,7- y 2,3-PEN, polialquilenos tereftalatos, poliimidas, polieterimidas, poliestirenos atácticos, policarbonatos, alquil polimetacrilatos y poliácridatos, poliestireno sindiotáctico (sPS), poli-alfa-metilestireno sindiotáctico, polidicloroestireno sindiotáctico, copolímeros y mezclas de sus poliestirenos, derivados de la celulosa, polímeros de polialquilenos, polímeros fluorinados, polímeros clorurados, polisulfonas, polietersulfonas, poliacrilonitrilos, poliamidas, resinas de silicona, resinas epoxi, acetato de polivinilo, amidas de poliéter, resinas ionoméricas, elastómeros y

poliuretanos. Los copolímeros son también adecuados, por ejemplo, copolímeros de PEN (por ejemplo, copolímeros de 2,6-, 1,4-, 1,5-, 2,7-, y/o 2,3-naftaleno ácido dicarboxílico o sus ésteres con (a) ácido tereftálico o sus ésteres; (b) ácido isoftálico o sus ésteres; (c) ácido ftálico o sus ésteres; (d) glicoles alcanos; (e) glicoles de cicloalcano (por ejemplo ciclohexano dimetanol diol); (f) ácidos dicarboxílicos de alcano; y/o (g) ácidos dicarboxílicos de cicloalcano, copolímeros de polialquileño tereftalatos y copolímeros de estireno. Además, cada capa individual puede incluir mezclas de dos o más de los polímeros o copolímeros precedentes. Los materiales para constituir las diferentes capas de la estructura multicapa se seleccionan, por supuesto, de tal manera que doten a las partículas así formadas del efecto óptico deseado. Ejemplos adecuados de pigmentos con una estructura multicapa polimérica incluyen los comercializados por la compañía 3M bajo la designación COLOR GLITTER. Los colorantes de cristal líquido comprenden por ejemplo siliconas o éteres de celulosa, sobre los que grupos mesomórficos son injertados. Las partículas goniocromáticas de cristal líquido usadas pueden ser, por ejemplo, las vendidas por la compañía CHENIX al igual que las comercializadas bajo la designación HELICONE® HC por la compañía Wacker. Estos agentes también pueden ser en forma de fibras goniocromáticas dispersadas. Tales fibras pueden por ejemplo tener un tamaño entre 50 µm y 700 µm, por ejemplo de aproximadamente 300 µm. En particular, fibras de interferencia con estructura multicapa pueden usarse. Fibras poliméricas con estructura multicapa se describen principalmente en los documentos EP-A-921217, EP-A-686858 y US-A-5472798. La estructura multicapa puede comprender al menos dos capas, cada capa, independientemente o no de la otra capa o capas, está hecha de al menos un polímero sintético. Los polímeros presentes en las fibras pueden preferiblemente tener un índice de refracción en el rango de 1,30 a 1,82 y preferiblemente en el rango de 1,35 a 1,75. Los polímeros preferidos para constituir las fibras son poliésteres tal como polietileno tereftalato, polietileno naftalato, policarbonato; polímeros acrílicos tales como polimetil metacrilato; poliamidas. Fibras goniocromáticas con estructura de doble capa, polietileno tereftalato/nailon-6, son comercializados por la compañía TEIJIN bajo la designación MORPHOTEX.

[0120] Según formas de realización preferidas, un agente de coloración goniocromático se puede combinar con al menos un pigmento difractante. La combinación de estos dos materiales produce una composición o una película que muestra variabilidad de color aumentada, y que por lo tanto permite a un observador percibir un cambio de color, o incluso un movimiento de color, en condiciones numerosas de observación y de iluminación. La proporción en peso del pigmento difractante con respecto al agente de coloración goniocromático es preferiblemente entre 85/15 y 15/85, más preferiblemente entre 80/20 y 20/80, e incluso más preferiblemente entre 60/40 y 40/60, por ejemplo del orden de 50/50. Tal proporción favorece la producción de un efecto arcoíris y efecto goniocromático prolongado.

[0121] Los "abrillantadores ópticos" son compuestos conocidos tales como los descritos en "Fluorescent Whitening Agent, Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer", vol 11, p. 227-241, 4th edition, 1994, Wiley. Estos abrillantadores se pueden definir más específicamente como compuestos que esencialmente absorben en el UVA entre 300 y 390 nm y reemiten esencialmente entre 400 y 525 nm. Abrillantadores ópticos adecuados incluyen los derivados de estilbeno, en particular los poliestiril estilbenos y los triazinstilbenos, los derivados de cumarina, en particular las hidroxycumarinas y las aminocumarinas, el oxazol, benzoxazol, imidazol, triazol, y derivados de pirazolina, los derivados de pireno y los derivados de porfirina y sus mezclas derivadas.

[0122] Ejemplos adecuados incluyen además copolímeros, por ejemplo de acrilatos y/o de metacrilatos, injertados con grupos de abrillantador óptico como se describe en la solicitud FR 99 10942, cuyo contenido se incorpora en la presente por referencia. Los copolímeros se pueden usar como un copolímero, o se pueden usar en forma de partículas y/o fibras recubiertas con dicho abrillantador óptico. Por ejemplo, fibras recubiertas con abrillantador óptico son comercializadas por la compañía LCW bajo la referencia comercial Fiberlon 54 Z03, con una longitud de aproximadamente 0,4 mm y un grosor de 0,5 denier, y se pueden usar en los artículos adhesivos de la presente invención.

[0123] Ejemplos adecuados de blanqueadores ópticos disponibles comercialmente incluyen el estilbeno derivado de nafto-triazol vendido bajo el nombre comercial "Tinopal GS", disodio di-estiril-4,4' bifenil sulfonato (nombre CTFA: disodio distirilbifenil disulfonato) vendido bajo el nombre comercial "Tinopal CBS-X", el derivado catiónico de aminocumarina vendido bajo el nombre comercial "Tinopal SWN CONC", 4,4'-bis[(4,6-dianilino-1,3,5-triacin-2-il)amino]estilbeno-2,2'-sodio disulfonato vendido bajo el nombre comercial "Tinopal SOP", ácido 4,4'-bis-[(4-anilino-6-bis(2-dihidroxietil)amino-1,3,5-triacin-2-il)amino]estilbeno-2,2'-disulfónico vendido bajo el nombre comercial "Tinopal UNPA-GX", 4,4'-bis-[anilino-6-morfolina-1,3,5-triacin-2-il)amino]estilbeno vendido bajo el nombre comercial "Tinopal AMS-GX", 4,4'-bis-[(4-anilino-6-(2-dihidroxietil)metil amino-1,3,5-triacin-2-il)amino]estilbeno-2,2'-disodio sulfonato vendido bajo el nombre comercial "Tinopal 5BM-GX", todos de la compañía CIBA Specialties Chimiques, 2,5 tiofeno di-il bis(5-ter-butil-1,3 benzoxazol) vendido bajo el nombre comercial "Uvitex OB" por la compañía CIBA, el derivado aniónico de di-aminoestilbeno en la dispersión en agua vendido bajo el nombre comercial "Leucophor BSB liquid" por la compañía CLARIANT, las lacas de abrillantador óptico vendidas bajo el nombre comercial "COVAZUR" por la compañía WACKHER.

[0124] Según formas de realización preferidas, una o más capas de los artículos adhesivos de la presente invención pueden contener al menos un material de efecto de relieve. Según la presente invención, el material de efecto de relieve puede o no ser con un efecto óptico. Un material de efecto de relieve es un material que confiere un efecto de relieve (perceptible al tacto y/o a simple vista) que se incorpora en una de las capas. Tal relieve puede conferir un efecto áspero y/o martillado. Por ejemplo, el material de relieve puede ser partículas sólidas y/o fibras, proporcionando así un efecto de relieve, o podría ser un material que comprenda una mezcla de sílice pirogénica, pigmento metálico y compuesto de

organopolisiloxano para dotarlo de una apariencia martillada tal como la descrita en la solicitud de patente europea EP 1 040 813, cuyo contenido entero incorpora por referencia.

[0125] Incluir partículas de forma aproximadamente esférica u oval en los artículos adhesivos de la presente invención puede proporcionar una sensación blanda a los artículos. Preferiblemente, las partículas tienen una forma aproximadamente esférica para permitir una buena distribución en el artículo.

[0126] Preferiblemente, las partículas sólidas, si están presentes, tienen un tamaño medio en el rango de 2,5 μm a 5 mm, y preferiblemente de 50 μm a 2 mm. Cuanto menores sean las partículas, más duran las propiedades de las partículas. El uso de partículas es también compatible con la producción de patrones.

[0127] Ejemplos adecuados de partículas sólidas incluían vidrio, óxido de zirconio, carburos de tungsteno, plásticos tales como poliuretanos, poliamidas, politetrafluoroetileno, polipropileno, metales tales como acero, cobre, latón, cromo; mármol, ónix, jade, nácar natural de perla, piedras preciosas (diamante, esmeralda, rubí, zafiro), amatista y aguamarina. Microesferas de vidrio son preferiblemente usadas, tal como las vendidas bajo la designación "SILIBEADS®" por la compañía SIGMUND LINDNER; estas microesferas tienen la ventaja adicional de que también aporta un efecto brillante y centelleante a los artículos adhesivos. Las partículas sólidas pueden ser deformables o no, rellenas o huecas, incolora o de color, recubierta o no.

[0128] Fibras adecuadas incluyen fibras de origen sintético o natural, mineral u orgánico. Una fibra es un objeto de longitud L y diámetro D de manera que L es mucho mayor de D, siendo D el diámetro del círculo en el que la sección transversal de la fibra puede ser inscrita. Preferiblemente, la proporción L/D (o factor de forma) se selecciona en el rango de 3,5 a 2500, preferiblemente de 5 a 500, y más preferiblemente de 5 a 150.

[0129] Materiales adecuados para fibras incluyen fibras típicamente usadas en la producción de tejidos tales como, por ejemplo, seda, algodón, lana, lino, fibras de celulosa, principalmente extraídas de madera, hortalizas o algas, rayón, poliamida (Nylon®), viscosa, acetato principalmente acetato de rayón, poli-(p-fenilen-tereftalamida) (o aramida) principalmente Kevlar®, polímero acrílico principalmente polimetil metacrilato o poli(2-hidroxietil metacrilato), poliolefina y principalmente polietileno o polipropileno, vidrio, sílice, carbono principalmente en forma de grafito, politetrafluoroetileno (tal como Teflon®), colágeno insoluble, poliésteres, cloruro de polivinilo o vinilideno, alcohol polivinílico, poliacrilonitrilo, quitosano, poliuretano, polietileno ftalato, fibras formadas a partir de mezclas de polímeros tales como las mencionadas previamente, tales como fibras de poliamida/poliéster.

[0130] Según formas de realización preferidas, una o más capas de los artículos adhesivos de la presente invención pueden contener al menos un agente olfativo tal como un perfume o agente de olor dulce.

[0131] Perfumes adecuados incluyen cualquier sustancia odorífera conocida tal como aceites esenciales y/o las esencias. Este agente olfativo puede, si es necesario, incorporarse en el artículo adhesivo vía un solvente-plastificante. Un "solvente-plastificante" se refiere a un compuesto que al menos disuelve parcialmente el material olfativo y que es capaz de evaporarse lentamente.

[0132] Solventes-plastificantes adecuados incluyen, por ejemplo, glicoles tales como dipropilenglicol, etilidiglicol, n-propilglicol, n-butilglicol, metilidiglicol, n-butilidiglicol; alcoholes tales como ciclohexanol, etil-2 butanol, metoxi-3 butanol, etil-2 hexanol, fenoxietanol; ésteres, tales como glicol monoacetato, etilglicol acetato, n-butilglicol acetato, etilidiglicol acetato, n-butilidiglicol acetato, metil abietato, isopropil miristato, propilenglicol diacetato, metil éter acetato de propilenglicol; glicol éteres tales como metil éter de dipropilenglicol, butil éter de dipropilenglicol y sus mezclas derivadas.

[0133] Según formas de realización preferidas, una o más capas del artículo adhesivo de la presente invención pueden contener al menos una partícula magnética. Si están presentes, tales partículas magnéticas están preferiblemente orientadas a producir un patrón visible tal y como se describe en la solicitud de patente francesa FR 2.882.901.

Ingredientes adicionales

[0134] Las composiciones de la presente invención también pueden comprender cualquier aditivo usado normalmente en composiciones cosmética o dermatológicas, particularmente en cosméticos de uña o composiciones de cuidado de las uñas. Por supuesto, los ingredientes particulares adicionados dependerán del tipo de composición que se esté preparando. Ejemplos adecuados de ingredientes adicionales incluyen, pero de forma no limitativa, vitaminas, oligoelementos, emolientes, agentes quelatantes, agentes de alcalinización o acidificación, agentes humectantes, espesantes, dispersantes, agentes antiespumantes, agentes de extensión, co-resinas, conservantes, filtros UV, activos, hidratantes, agentes de neutralización, estabilizadores, antioxidantes y sus mezclas derivadas.

[0135] Las cantidades de estos diferentes ingredientes, si están presentes, son preferiblemente las usadas de forma convencional en este campo y son por ejemplo de 0,01 a 30 % en peso, preferiblemente de 0,01 a 10 % en peso con respecto al peso total del artículo.

[0136] Un experto en la técnica tendrá cuidado al seleccionar los aditivos adicionales opcionales y/o su cantidad de manera que las propiedades ventajosas de la composición según la invención no se vean, o no se vean sustancialmente afectadas negativamente por la adición prevista.

5 [0137] Estas sustancias pueden ser seleccionadas por el experto en la técnica para preparar una composición que tenga las propiedades deseadas, por ejemplo, consistencia o textura.

[0138] Según formas de realización preferidas de la presente invención, se proporcionan métodos para producir los artículos adhesivos. Conforme a estas formas de realización, se produce un primer laminado que incluye una capa adhesiva, se produce un segundo laminado que comprende una capa polimérica, y el primer y segundo laminados se combinan para formar un artículo adhesivo que incluye una capa adhesiva y una capa polimérica.

10 [0139] Según estas formas de realización preferidas, se produce un primer laminado que incluye una capa adhesiva. Preferiblemente, se produce el primer laminado mediante el revestimiento de un sustrato con un material adhesivo para formar una capa adhesiva en el sustrato. Opcionalmente, una capa protectora o desmontable tal como una hoja plástica se puede aplicar a la capa adhesiva para proteger la capa adhesiva hasta que se combine con el segundo laminado. La necesidad de este tipo de una capa protectora opcional o desmontable reduce al reducir la cantidad de tiempo entre la producción del primer laminado y la combinación del primer y segundo laminado para formar el artículo adhesivo. Por ejemplo, si el primer laminado se combina con el segundo laminado inmediatamente después de su producción, puede no ser necesaria ninguna capa protectora o desmontable en el primer laminado.

15 [0140] Con referencia específica a la Fig. 1, un primer laminado 10 se forma por recubrimiento de una capa 2 de una composición adhesiva sobre un sustrato 1. El sustrato 1, como se ha explicado anteriormente, puede hacerse de cualquier material adecuado tal como polietileno o papel recubierto con PTFE. Tras el secado para posiblemente evaporar solventes y/o para posiblemente reticular los polímero(s) que forman la capa adhesiva, una hoja desmontable plástica 3 se puede aplicar sobre la capa adhesiva 2. El laminado 10 se enrolla entonces preferiblemente en un núcleo para facilitar la combinación con el segundo laminado.

20 [0141] Además según estas formas de realización preferidas, se produce un segundo laminado que comprende al menos una capa polimérica mediante el revestimiento de un sustrato con un material polimérico para formar al menos una capa polimérica en el sustrato. Opcionalmente, una capa protectora o desmontable tal como una hoja plástica se puede aplicar a la capa polimérica para proteger la capa polimérica hasta que se combine con el primer laminado. La necesidad de este tipo de una capa protectora opcional o desmontable se reduce al reducir la cantidad de tiempo entre la producción del segundo laminado y la combinación del primer y segundo laminado para formar el artículo adhesivo. Por ejemplo, si el segundo laminado se combina con el primer laminado inmediatamente después de su producción, puede no ser necesaria ninguna capa protectora o desmontable en el segundo laminado.

25 [0142] Con referencia específica a la Fig. 2, un segundo laminado 11 se hace mediante el revestimiento de una o más capas poliméricas sobre un sustrato 4. El sustrato 4, como se ha explicado anteriormente, puede estar hecho de cualquier material adecuado tal como polietileno o papel recubierto con PTFE. Preferiblemente, al menos una de las capas poliméricas recubiertas sobre el sustrato tiene color.

30 [0143] Como se representa en la Fig. 2, una capa 5 de una composición polimérica de color sobre un sustrato 4. Como también se representa en la Fig. 2, una capa polimérica adicional 6 puede estar recubierta sobre el sustrato 4 de modo que la capa polimérica adicional 6 esté entre el sustrato 4 y la capa polimérica de color 5. Preferiblemente, la capa polimérica opcional 6, si está presente, es transparente. Sin embargo, esta capa polimérica adicional es opcional.

35 [0144] Tras el secado para posiblemente evaporar solventes y/o a posiblemente reticular polímero(s) que forman la(s) capa(s) polimérica(s), una hoja desmontable plástica 7 se puede aplicar sobre la capa polimérica 5. El laminado 11 se enrolla luego preferiblemente en un núcleo para facilitar la combinación con el segundo laminado.

40 [0145] Además, conforme a estas formas de realización preferidas, el primer y segundo laminado se combinan para formar un artículo adhesivo. Con referencia específica a la Fig. 3, el hoja/forro protector 3 del primer laminado y la hoja/forro protector 7 del segundo laminado, si están presentes, se retiran. Luego, ambos laminados 10 y 11 se ponen en contacto entre sí vía la capa de color 6 y capa adhesiva 2. El artículo adhesivo resultante se puede cortar 8 después en varios tamaños y formas, como se desee.

45 [0146] Según formas de realización preferidas de la presente invención, una imagen o diseño se puede aplicar en al menos un lado de la(s) capa(s) polimérica(s). Conforme a estas formas de realización, tales diseños se aplican preferiblemente mediante al menos uno de los siguientes procesos: impresión serigráfica, impresión flexográfica, impresión de fotograbado, impresión digital (incluyendo inyección de tinta e impresión a láser), impresión flexográfica digital, impresión offset, estampado por calor o laminación holográfica. En la impresión flexográfica, por ejemplo, los diseños o imágenes se graban en caucho, polímero u otras placas disponibles comercialmente adheridas a un cilindro para imprimir en la superficie de al menos uno de los dos lados de al menos una de las capas poliméricas del artículo adhesivo. En la impresión de fotograbado, los diseños o imágenes se graban en un cilindro metálico que se va a aplicar a la película.

La impresión puede ser un proceso de impresión a un solo color o multicolor y puede estar acompañado de varios estilos de diseños, animaciones, dibujos, etc.

5 [0147] Como otro ejemplo, gradación multi-color o película de esmalte de uñas rayado, con un diseño conocido en la industria como "vignette" se puede crear dentro de o sobre los artículos adhesivos. Para este tipo de producto, de dos a cinco colores de esmalte de uñas se mezclan natural o pasivamente y crean las imágenes vignette.

10 [0148] En otro ejemplo más, imágenes holográficas se pueden crear dentro de o sobre los artículos adhesivos. Por ejemplo, imágenes holográficas disponibles comercialmente se pueden laminar sobre al menos uno de los dos lados de al menos una de las capas poliméricas del artículo adhesivo. Las imágenes holográficas formadas en el papel o película plástica se usan ampliamente en una variedad de aplicaciones. Las imágenes holográficas pre-impresas disponibles comercialmente (p. ej., las hechas por Crown Roll Leaf, Inc.-Paterson N.J.) se pueden transferir a la superficie de al menos uno de los dos lados de al menos una de las capas poliméricas de los artículos adhesivos por un proceso de laminación adecuado.

15 [0149] Otro ejemplo más, un artículo adhesivo que tenga una punta blanca u otra de color como una "manicura francesa" puede ser creado. En las manicuras francesas más convencionales, el proceso de aplicación de esmalte debe ser realizado en dos o más pasos. Esto hace la técnica muy difícil para el consumidor ordinario que desea aplicar su propia manicura francesa. Sin embargo, con la invención actual, el usuario sólo necesita aplicar el artículo adhesivo a sus uñas en un paso, y el aspecto de manicura francesa se ha conseguido. Los métodos de impresión contemplados que mejor alcanzan la manicura francesa incluyen, pero de forma no limitativa, serigrafía, impresión flexográfica, impresión de fotograbado, impresión digital (incluyendo inyección de tinta e impresión a láser) o flexografía digital, impresión offset y estampado por calor.

20 [0150] Según otras formas de realización preferidas de la presente invención, se proporcionan métodos para la aplicación de un artículo adhesivo que comprenden agente colorante y/o activo para mucosas o un material queratínico.

25 [0151] Según otras formas más de realización preferidas de la presente invención, se proporcionan métodos de tratamiento, cuidado, maquillaje o mejora de la apariencia de mucosas o materiales queratínicos que comprenden la aplicación de artículos adhesivos de la presente invención a mucosas o materiales queratínicos para tratar, cuidar, maquillar y/o mejorar la apariencia de los materiales queratínicos.

30 [0152] Los dos métodos anteriormente mencionados comprenden preferiblemente la aplicación en mucosa o material o queratinoso de un artículo decorativo que comprende:

35 I) una capa adhesiva que tiene una primera superficie y una segunda superficie opuesta a dicha primera superficie; II) una disposición polimérica que puede ser una o varias capas que comprenden al menos un polímero filmógeno, y que tienen una primera superficie en contacto con dicha primera superficie de la capa adhesiva y una segunda superficie opuesta a dicha primera superficie, la segunda superficie de la disposición estratificada polimérica tiene, cuando el artículo está sustancialmente libre de solvente, una dureza Persoz de menos de 50 segundos, preferiblemente menos de 40 segundos, más preferiblemente menos de 35 segundos, y altamente preferiblemente menos de 30 segundos, y una resistencia a la abrasión que se corresponde con una pérdida de peso inferior a 50 mg, preferiblemente inferior a 40 mg, más preferiblemente inferior a 30 mg, y altamente preferiblemente inferior a 40 mg, la disposición polimérica está configurada de modo que, cuando el artículo está también sustancialmente libre de solvente, el alargamiento a rotura del artículo sea mayor de 30%, preferiblemente mayor de 40%, más preferiblemente mayor de 50%, y altamente preferiblemente mayor de 60%.

40 [0153] Según una forma de realización específica de la presente invención, los métodos de la invención comprenden además la etapa de, antes o después de la aplicación de dicho artículo decorativo, calentamiento de dicho artículo decorativo y/o dicho material queratinoso. Cualquier fuente de calor adecuada se puede usar conforme a esta forma de realización para calentar el artículo adhesivo tal como, por ejemplo, un secador o un microondas. Por ejemplo, el artículo adhesivo puede ser sometido a una corriente de aire cuya temperatura varíe de 40°C a 100°C, durante un periodo de tiempo que varíe de 1 segundo a 10 minutos.

45 [0154] A menos que se indique lo contrario, todos los números que expresan cantidades de ingredientes, condiciones de reacción, etcétera que se usan en la especificación y las reivindicaciones se deben entender como modificados en todos los casos mediante el término "aproximadamente". Por consiguiente, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos expuestos en la siguiente especificación y las reivindicaciones anexas son aproximaciones que puede variar dependiendo de las propiedades deseadas que se busca obtener por la presente invención.

50 [0155] Sin importar que las gamas y parámetros numéricos que exponen el amplio ámbito de la invención sean aproximaciones, los valores numéricos expuestos en los ejemplos específicos se proporcionan lo más precisamente posible. Cualquier valor numérico, sin embargo, contiene intrínsecamente ciertos errores necesariamente resultantes de la desviación típica encontrada en sus mediciones respectivas. Los ejemplos siguientes son para ilustrar la invención sin limitación del alcance como resultado. Los porcentajes se dan en una base de peso.

Ejemplos

[0156] Dos artículos decorativos fueron preparados tal y como se describió anteriormente -- se preparó un primer laminado que contenía un sustrato y una capa adhesiva, se preparó un segundo laminado con un sustrato, una capa polimérica transparente y una capa polimérica de color (la capa polimérica de color fue aplicada encima y tras el secado de la capa polimérica transparente), y después se combinaron el primer y el segundo laminado poniendo en contacto la capa adhesiva con la capa polimérica de color. Estos artículos son conocidos como ejemplos 1 y 2. Estos artículos están representados por los dibujos de la figura 4.

[0157] Ambos ejemplos 1 y 2 contenían una capa superior transparente (101), una capa polimérica de color (102) y una capa adhesiva (103). La capa superior era una capa dura pero fina, de aproximadamente 8 µm de grosor. La capa polimérica era más espesa, aproximadamente 75 µm de grosor. Finalmente, la capa adhesiva era de aproximadamente 25 µm de grosor.

[0158] La composición de la capa superior era la misma para ambos ejemplos. Contenía celulosa acetato propionato (PM 75K) (CAP 482-20 de la empresa Eastman Chemical) 13,5%, plastificante de resina de co-poliéster (Resoflex R296 de Cambridge Industries of America, Newark, NJ) 1,5%, y solvente de etil acetato 85%.

[0159] El peso molecular del entrelazado para la polímero filmógeno en la capa polimérica de color en ambos ejemplos fue 30.000 g/mol.

Ejemplo 1

[0160] Capa adhesiva (grosor en húmedo: 78 micras. Grosor en seco: 25 micras) -- MA-83 de Adhesives Research (polímero acrílico reticulado).

[0161] Capa polimérica de color (grosor en húmedo: 223 micras. Grosor en seco: 71 micras) -- Pigmento: 3,1%, celulosa acetato butirato (PM 40K) (CAB 381-2 de Eastman Chemical Company): 17,3%, plastificante de resina de co-poliéster (Resoflex R296 de Cambridge Industries of America, Newark, NJ): 11,4%, etil acetato: 68,2%. El peso molecular del polímero fue 40.000 g/mol (Mn).

[0162] Capa de capa superior (grosor en húmedo: 50 micras. Grosor en seco: 7,5 micras).

[0163] Las propiedades/características físicas del artículo de la declaración del ejemplo 1 fueron de la siguiente manera.

Temperatura de transición vítrea, Tg: -5°C & 74°C
Alargamiento a rotura: 70%
Dureza - Persoz: 25 segundos
Resistencia a la abrasión - Taber (pérdida de peso): 14 mg
Trabajo de separación: 6,75 J/m²

Ejemplo 2

[0164] Capa adhesiva (grosor en húmedo: 60,6 micras. Grosor en seco: 25,4 micras) -- 631-72 de Adhesives Research (polímero acrílico reticulado)

[0165] Capa polimérica de color (grosor en húmedo: 338 micras. Grosor en seco: 76 micras) -- Pigmento: 2,5%, celulosa acetato butirato (PM 40K) (CAB 381-2 de Eastman Chemical Company): 11,4%, plastificante de resina de co-poliéster (Resoflex R296 de Cambridge Industries of America, Newark, NJ): 8,6%, etil acetato: 77,5%. El peso molecular del polímero fue 40.000 g/mol (Mn).

[0166] Capa de capa superior (grosor en húmedo: 50,7 micras. Grosor en seco: 7,6 micras).

[0167] Las propiedades/características físicas del artículo de declaración del ejemplo 2 fueron de la siguiente manera.

Temperatura de transición vítrea, Tg: -6°C & 85°C
Alargamiento a rotura: 70%
Dureza - Persoz: < 50 segundos
Resistencia a la abrasión - Taber (pérdida de peso): < 50 mg

[0168] Lo siguiente se puede decir acerca de los artículos decorativos de ambos ejemplos 1 y 2.

[0169] El uso de una capa blanda polimérica de color combinada con una capa de capa superior dura pero fina llevó a resistencia a la abrasión mejorada al igual que a un alargamiento a rotura de alto porcentaje.

[0170] También, debido al delgadez de la capa de capa superior, la dureza Persoz del laminado total permaneció baja.

[0171] Además, la capa de capa superior transparente proporcionó buenas propiedades de brillo al artículo.

REIVINDICACIONES

1. Artículo decorativo y/o de cuidado cosmético para su aplicación a una mucosa o a un material queratinoso, que comprende:
 - i) una capa adhesiva que tiene una primera superficie y una segunda superficie opuesta a dicha primera superficie;
 - ii) una capa polimérica que comprende al menos un polímero filmógeno, y que tiene una primera superficie en contacto con dicha primera superficie de la capa adhesiva y una segunda superficie opuesta a dicha primera superficie, la segunda superficie de la capa polimérica tiene, cuando el artículo está sustancialmente libre de solvente, una dureza Persoz de menos de 50 segundos, y una resistencia a la abrasión correspondiente a una pérdida de peso inferior a 50 mg, la capa polimérica tiene, cuando el artículo está sustancialmente libre de solvente, un alargamiento a rotura del artículo mayor del 30%, donde dicha capa polimérica comprende al menos un agente filmógeno seleccionado del grupo que consiste en polímeros que comprenden monómeros de estireno, polímeros que comprenden monómeros (met)acrílicos, polímeros que comprenden monómeros de vinilo, celulosas, siliconas, policondensados y sus mezclas derivadas.
2. Artículo según la reivindicación 1, donde dicha capa polimérica comprende una primera subcapa adyacente a dicha capa adhesiva y una segunda subcapa adyacente a dicha primera subcapa, la proporción entre el grosor de la primera subcapa y el grosor de la segunda subcapa varía de 3 a 50.
3. Artículo según la reivindicación 1, donde dicha capa polimérica comprende una primera subcapa adyacente a dicha capa adhesiva y una segunda subcapa adyacente a dicha primera subcapa, la proporción entre el grosor de la primera subcapa y el grosor de la segunda subcapa varía de 4 a 25.
4. Artículo según la reivindicación 1, donde dicha capa polimérica comprende una primera subcapa adyacente a dicha capa adhesiva y una segunda subcapa adyacente a dicha primera subcapa, la proporción entre el grosor de la primera subcapa y el grosor de la segunda subcapa varía de 5 a 15.
5. Artículo según la reivindicación 1, donde dicha segunda subcapa es sustancialmente transparente.
6. Artículo según la reivindicación 1, donde dicha segunda subcapa es transparente.
7. Artículo según la reivindicación 1, donde la segunda superficie de la capa polimérica tiene, cuando el artículo está sustancialmente libre de solvente, una dureza Persoz inferior a los 40 segundos.
8. Artículo según la reivindicación 1, donde la segunda superficie de la capa polimérica tiene, cuando el artículo está sustancialmente libre de solvente, una dureza Persoz inferior a los 30 segundos.
9. Artículo según la reivindicación 1, donde dicha segunda superficie tiene una resistencia a la abrasión correspondiente a una pérdida de peso inferior a 40 mg.
10. Artículo según la reivindicación 1, donde dicha segunda superficie tiene una resistencia a la abrasión correspondiente a una pérdida de peso inferior a 30 mg.
11. Artículo según la reivindicación 1, donde la capa polimérica tiene, cuando el artículo está sustancialmente libre de solvente, un alargamiento a rotura del artículo superior al 40%.
12. Artículo según la reivindicación 1, donde la capa polimérica tiene, cuando el artículo está sustancialmente libre de solvente, un alargamiento a rotura del artículo superior al 60%.
13. Artículo según la reivindicación 1, donde la capa polimérica comprende un polímero que tiene un peso molecular superior a su distancia de entrelazado.
14. Artículo según la reivindicación 1, donde la capa adhesiva comprende al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en polímeros acrílicos, cauchos naturales, cauchos sintéticos, polímeros de silicona, copolímeros que comprenden componentes acrílicos y de caucho, copolímeros que comprenden componentes acrílicos y de silicona, y sus mezclas derivadas.
15. Artículo según la reivindicación 1, donde la capa polimérica comprende además al menos un agente co-filmógeno seleccionado del grupo que consiste en policondensados, poliésteres, alquidos, condensados de tosilamida/formaldehído, poliuretanos, poliurea-uretanos, resinas acrílicas, resinas de silicona y sus mezclas derivadas.
16. Proceso para maquillar y/o cuidar cosméticamente mucosa o material queratinoso, que comprende la aplicación en dicha mucosa o material queratinoso de un artículo adhesivo según la reivindicación 1.