

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 650 474**

51 Int. Cl.:

A61K 8/25	(2006.01)	A61K 8/81	(2006.01)
A61K 8/02	(2006.01)		
B01J 13/20	(2006.01)		
A61Q 1/10	(2006.01)		
A61K 8/70	(2006.01)		
A61K 8/895	(2006.01)		
A61K 8/97	(2007.01)		
A61K 8/11	(2006.01)		
A61K 8/19	(2006.01)		
A61K 8/58	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.02.2009 PCT/US2009/033135**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **11.09.2009 WO09111128**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.02.2009 E 09716792 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.09.2017 EP 2262467**

54 Título: **Composiciones cosméticas para impartir películas superhidrofóbicas**

30 Prioridad:

04.03.2008 US 33536

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

18.01.2018

73 Titular/es:

**AVON PRODUCTS, INC. (100.0%)
777 Third Avenue
New York, NY 10017, US**

72 Inventor/es:

**RANADE, RAHUL A. y
GARRISON, MARK S.**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 650 474 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

Composiciones cosméticas para impartir películas superhidrofóbicas

Solicitudes relacionadas

5 Esta solicitud es un equivalente no provisional al documento en tramitación de los EE. UU. con N.º de serie 61/033.536, presentado el 4 de marzo de 2008, el cual está en tramitación, y reclama prioridad sobre este.

Campo de la invención

La presente invención se refiere a métodos y composiciones como se definen en las reivindicaciones para impartir una película hidrofóbica a una superficie. Más específicamente, la invención se refiere a composiciones cosméticas y métodos para formar una película superhidrofóbica en la piel o el pelo.

10 Antecedentes de la invención

La hoja de la planta de loto exhibe sobresalientes propiedades de repelencia de agua y autolimpiantes. Aunque las plantas de loto prefieren crecer en ríos y lagos turbios, las hojas y flores permanecen limpias y son esencialmente no humedecibles. La planta de loto logra este efecto produciendo hojas y flores con superficies extremadamente hidrofóbicas. Cuando la hoja entra en contacto con el agua, las gotas de agua se contraen sustancialmente en bolas esféricas que ruedan por la superficie, barriendo cualquier partícula de suciedad que encuentra.

15 Sobre superficies extremadamente hidrofílicas, una gota de agua se esparcirá completamente y brindará un ángulo de contacto efectivo de esencialmente 0°. Esto ocurre en superficies que tienen gran afinidad por el agua, incluyendo materiales que absorben el agua. Sobre muchas superficies hidrofílicas, las gotas de agua exhibirán ángulos de contacto de aproximadamente 10° a aproximadamente 30°. En contraste, sobre superficies hidrofóbicas, que son incompatibles con el agua, se observarán mayores ángulos de contacto, típicamente en el rango de aproximadamente 70° a aproximadamente 90° y superiores. Algunos materiales muy hidrofóbicos, por ejemplo el Teflón™, que es ampliamente considerado un punto de referencia de superficies hidrofóbicas, brindan un ángulo de contacto con el agua tan alto como 120°-130°.

25 Contra estos antecedentes, es sobresaliente que la hoja de loto pueda producir un ángulo de contacto con el agua de aproximadamente 160°, que es sustancialmente más hidrofóbico que el Teflón™. La hoja de loto es por lo tanto un ejemplo de una superficie "superhidrofóbica". Para estos fines, puede decirse que una superficie superhidrofóbica es aquella que provee un ángulo de contacto con el agua mayor que aproximadamente 140°. Se cree que este efecto surge debido a la estructura tridimensional superficial de la hoja donde cristales de cera se auto-organizan para proveer rugosidad a una escala nanométrica o micrométrica. Las protuberancias superficiales hidrofóbicas reducen el área de contacto superficial efectiva con el agua evitando así la adhesión y distensión del agua sobre la hoja.

30 El descubrimiento de las mencionadas propiedades de la hoja de loto y la elucidación de su mecanismo ha llevado a una variedad de superficies superhidrofóbicas fabricadas. Tales superficies superhidrofóbicas tienen ángulos de contacto con el agua que oscilan de 140° a cerca de 180°. Tales superficies son extremadamente difíciles de mojar. Sobre estas superficies, el agua simplemente descansa sobre la superficie, sin mojar realmente en ninguna medida significativa. Se han obtenido superficies superhidrofóbicas de una variedad de formas. Algunos de estos materiales sumamente hidrofóbicos se encuentran en la naturaleza. Otros materiales superhidrofóbicos se fabrican sintéticamente, algunas veces como imitaciones de los materiales naturales.

40 La Patente de los EE.UU. 6.683.126 describe una composición de revestimiento para producir superficies difíciles de mojar que comprenden un polvo finamente dividido, donde las partículas son porosas y tienen una superficie hidrofóbica, combinada con un aglutinante formador de películas de tal forma que la proporción del polvo al aglutinante es de 1:4.

La Patente de los EE.UU. 6.852.389 describe el proceso de producción de materiales superhidrofóbicos para aplicaciones autolimpiantes.

La Patente de los EE.UU. 6.946.170 describe un dispositivo de visualización autolimpiante.

45 La Patente de los EE.UU. 7.056.845 describe un método para la aplicación de una capa de terminación que es repelente de agua para usarse en el acabado de textiles, telas y tejidos.

La Patente de los EE.UU. 6.800.354 describe el proceso de producción de sustratos autolimpiantes de vidrio, cerámica y plásticos.

La Patente de los EE.UU. No. 5.500.216 describe un método para la reducción del arrastre de agua aplicando una

película de partículas rugosas de óxidos de metal hidrofóbicos donde las partículas tienen una distribución de dos rangos de tamaño diferentes. Los cosméticos que repelen el agua que se utilizan en los productos de maquillaje, como la base, sombra de ojos y colorete, se divulgan en el documento JP2001181136.

5 Aunque los materiales hidrofóbicos o superhidrofóbicos han sido antes descritos, se mantiene la necesidad de materiales hidrofóbicos o superhidrofóbicos en composiciones cosméticas para impartir películas superhidrofóbicas sobre superficies como la piel, pelo o uñas. Las composiciones a prueba de agua o resistentes al agua convencionales generalmente están hechas a partir de emulsiones de aceite en agua o agua en aceite. Las emulsiones de agua en aceite tienden a tener una sensación grasosa, limitando así su uso. El enfoque convencional para formular composiciones cosméticas a prueba de agua o resistentes al agua depende del uso de formadores de película hidrofóbica (v.g. ceras) para formar una barrera resistente al agua. Tales cosméticos convencionales son en el mejor caso hidrofóbicos, al contrario de las películas superhidrofóbicas de la presente invención.

10 Las composiciones tópicas convencionales a prueba de agua o resistentes al agua no son superhidrofóbicas principalmente porque carecen de rugosidad superficial a escala nanométrica o micrométrica. En ausencia de rugosidad a escala micrométrica o nanométrica, las películas lisas hechas de materiales hidrofóbicos conocidos actualmente exhiben ángulos de contacto que no están en el rango superhidrofóbico, es decir, son inferiores a 140°. Sería deseable proveer películas cosméticas que impartan películas superhidrofóbicas para proveer repelencia al agua, propiedades autolimpiantes y propiedades de larga duración.

15 Por lo tanto un objeto de la invención es proveer composiciones cosméticas para su aplicación en la piel, pelo o uñas que formen una película superhidrofóbica sobre ellas. Un objeto adicional de la invención es proveer métodos para impartir películas superhidrofóbicas en la piel, pelo y uñas para lograr propiedades de resistencia al agua, autolimpiantes y/o de larga duración.

Sumario de la invención

25 De conformidad con los anteriores y otros objetivos, la presente invención provee composiciones y métodos como se definen en las reivindicaciones para formar películas superhidrofóbicas sobre una superficie, preferiblemente un integumento biológico, como la piel, pelo y uñas.

Es en aspecto más amplio de la invención, se proveen composiciones para convertir una superficie en superhidrofóbica que comprenden:

(a) uno o más formadores de película hidrofóbica,

30 (b) una combinación de pigmentos hidrofóbicos que comprende: (i) uno o más pigmentos de óxido de hierro modificados hidrofóticamente; y (ii) un polvo de negro de carbón; donde la proporción en peso de dicho uno o más pigmentos de óxido de hierro modificados hidrofóticamente a dicho polvo de negro de carbón está entre 1:10 y 10:1, y donde el uno o más pigmentos de óxido de hierro modificados hidrofóticamente se seleccionan del grupo que consiste en pigmentos de óxido de hierro tratados con alquilsilano, y pigmentos de óxido de hierro tratados con perfluoroalquilsilano y mezclas de los mismos;

35 donde la proporción en peso de dicho uno o más formadores de películas hidrofóbicas a dicha combinación de pigmentos hidrofóbicos es de 1:10 hasta 5:1; y donde el porcentaje en peso total de agregado de todos los constituyentes orgánicos solubles en agua o dispersables en agua en dicha composición es menor que 15% en base al peso completo de la composición;

40 donde la composición es capaz de proveer una película sobre una superficie que, después de la evaporación de cualquiera de los constituyentes volátiles presentes, se caracteriza por un ángulo de contacto con agua mayor que aproximadamente 140°.

45 De conformidad con una forma de presentación o la divulgación, los pigmentos de óxido modificados hidrofóticamente pueden comprender un tratamiento superficial seleccionado, sin limitación, entre el grupo conformado por alquilo, alilos, vinilos, arilos, alquil-arilos, aril-alquilos, siliconas, dimeticonas, ácidos grasos, silanos poliméricos, poliuretanos, epoxis y fluoro- o perfluoro- derivados de los mismos.

También se proveen composiciones cosméticas para impartir películas superhidrofóbicas sobre un integumento, que comprenden:

(a) uno o más formadores de película hidrofóbica, y

50 (b) uno o más pigmentos de óxido de hierro tratados con alquilsilanos, teniendo los pigmentos de óxido de hierro una proporción de porcentaje de tratamiento superficial a tamaño medio de partícula superior a aproximadamente 2.3;

5 donde el porcentaje en peso del uno o más formadores de película hidrofóbica al uno o más pigmentos de óxido de hierro tratados con alquilsilanos es de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 5:1, típicamente de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 2:1, más típicamente de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 1:1; y donde el peso porcentaje total de todos los constituyentes orgánicos solubles en agua o dispersables en agua en dicha composición es menor en base al peso completo de la composición es menor que 15%, típicamente menor que 10%, preferiblemente menor que 5%, y más preferiblemente menor que 2%, en base al peso completo de la composición; siendo el peso porcentaje de todos los polioles en total preferiblemente menor que 1%;

10 donde la composición es capaz de proveer una película sobre una superficie que, después de la evaporación de constituyentes volátiles, se caracteriza por un ángulo de contacto con el agua mayor que aproximadamente 140°.

10 En algunas formas de presentación, uno o más pigmentos de óxido de hierro tratados con alquilsilanos comprenderán un pigmento de óxido de hierro tratado con trialkoxialquilsilano, y en particular un pigmento de óxido de hierro tratado con trietoxicaprililsilano. El pigmento preferiblemente tendrá una proporción de porcentaje de tratamiento superficial a tamaño medio de partícula superior a aproximadamente 2.5.

15 También se provee una composición cosmética para impartir una película superhidrofóbica en un integumento que comprende:

(a) uno o más formadores de película hidrofóbica; y

(b) uno o más pigmentos de óxido de hierro tratados con fluorosilanos, teniendo dichos pigmentos de óxido de hierro una proporción de porcentaje de tratamiento superficial a tamaño medio de partícula superior a aproximadamente 1.2;

20 donde la proporción en peso del uno o más formadores de película hidrofóbica al uno o más pigmentos de óxido de hierro tratados con fluorosilanos es de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 5:1, típicamente de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 2:1, más típicamente de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 1:1; y donde el peso porcentaje total de todos los constituyentes orgánicos solubles en agua o dispersables en agua en dicha composición es menor que 15%, típicamente menor que 10%, preferiblemente menor que 5%, y más preferiblemente menor que 2%, en base al peso completo de la composición; siendo el peso porcentaje de todos los polioles en total preferiblemente menor que 1%;

25 donde la composición es capaz de proveer una película sobre una superficie que, después de la evaporación de constituyentes volátiles, se caracteriza por un ángulo de contacto con el agua mayor que aproximadamente 140°.

30 En algunas formas de presentación, los pigmentos de óxido de hierro tratados con fluorosilanos incluyen uno o más pigmentos de óxido de hierro tratados con fluoroalquilsilano. Por ejemplo, un pigmentos de óxido de hierro tratados con perfluoroalquilo trialkoxisilano, como el pigmento de óxido de hierro tratado con Perfluorooctilo Trietoxisilano es adecuado. El pigmento de óxido de hierro tratados con fluorosilanos puede tener un porcentaje de tratamiento superficial a tamaño medio de partícula de aproximadamente 1.5.

35 También se proveen composiciones cosméticas para impartir una película superhidrofóbica en un integumento que comprenden:

(a) uno o más formadores de película hidrofóbica; y

(b) negro de carbón; teniendo negro de carbón preferiblemente un tamaño medio de partícula entre 0.01 μm y aproximadamente 1 μm y/o un área superficial entre aproximadamente 200 y aproximadamente 260 m^2/g ;

40 donde la proporción en peso del uno o más formadores de película hidrofóbica al polvo de negro de carbón es de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 5:1, típicamente de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 2:1, más típicamente de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 1:1; y donde el peso porcentaje de todos los constituyentes orgánicos solubles en agua o dispersables en agua en dicha composición es menor que 15%, típicamente menor que 10%, preferiblemente menor que 5%, y más preferiblemente menor que 2%, en base al peso completo de la composición; siendo el peso porcentaje de todos los polioles en total preferiblemente menor que 1%;

45 donde la composición es capaz de proveer una película sobre una superficie que, después de la evaporación de constituyentes volátiles, se caracteriza por un ángulo de contacto con el agua mayor que aproximadamente 140°, más típicamente mayor que aproximadamente 145°, y preferiblemente mayor que aproximadamente 148°.

Es un aspecto particularmente inesperado de la invención o divulgación, se observan sinergias entre los pigmentos de óxido de hierro modificados hidrofóbicamente y los pigmentos de negro de carbón. De acuerdo a este aspecto, se proveen composiciones cosméticas para impartir películas superhidrofóbicas en un integumento que comprenden:

(a) uno o más formadores de película hidrofóbica; y

(b) una combinación de pigmentos hidrofóbicos que comprenden: (i) uno o más pigmentos de óxido de hierro modificados hidrofóbicamente; y (ii) negro de carbón; siendo la proporción en peso de dicho uno o más pigmentos de óxido de hierro modificados hidrofóbicamente a dicho pigmento de negro de carbón entre aproximadamente 1:10 a aproximadamente 10:1;

donde la proporción en peso de dicho uno o más formadores de película hidrofóbica a dicha combinación de pigmentos hidrofóbicos es de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 5:1, típicamente de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 2:1, más típicamente de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 1:1; y donde peso porcentaje total de constituyentes orgánicos solubles en agua o dispersables en agua en dicha composición es menor que 10%, preferiblemente menor que 5%, y más preferiblemente menor que 2%, en base al peso completo de la composición; siendo el peso porcentaje de todos los polioles en total preferiblemente menor que 1%;

donde la composición es capaz de proveer una película sobre una superficie que, después de la evaporación de constituyentes volátiles, se caracteriza por un ángulo de contacto con el agua mayor que aproximadamente 140°, más típicamente mayor que aproximadamente 145°, preferiblemente mayor que aproximadamente 148°, y más preferiblemente mayor que aproximadamente 150°.

El polvo de negro de carbón preferiblemente tiene un tamaño medio de partícula de entre aproximadamente 0.01 μm y aproximadamente 1 μm y/o un área superficial de aproximadamente 200 y aproximadamente 260 m^2/g .

Los pigmentos de óxido de hierro modificados hidrofóbicamente de conformidad con esta forma de presentación pueden ser cualesquiera pigmentos de óxido de hierro, incluyendo por ejemplo pigmentos de óxido de hierro tratados con alquilsilano y pigmentos de óxido de hierro tratados con perfluoroalquilsilano. Los pigmentos de óxido de hierro tratado con trialkoxialquilsilano incluyen sin limitación pigmentos de óxido de hierro tratados con trietoxicaprililsilano. Los pigmentos de óxido de hierro tratados con Perfluoroalquilo trialkoxisilano incluyen sin limitación pigmentos de óxido de hierro tratados con Perfluorooctil Trietoxisilano. Sin embargo, la escogencia de los pigmentos de óxido de hierro modificados hidrofóbicamente no se limita particularmente cuando se emplean en combinación con negro de carbón y las proporciones de porcentaje de tratamiento superficial a tamaño de partícula tratadas en relación con otras formas de presentación no aplican estrictamente a formas de presentación que tienen preferiblemente combinaciones sinérgicas con negro de carbón.

En otro aspecto de la invención o divulgación, se proveen películas cosméticas que comprenden un polímero formador de películas hidrofóbicas seleccionados entre el grupo conformado por óxido de hierro tratado con alquilsilano, óxido de hierro tratado con fluorosilano, óxido de hierro tratado con fluoroalquilsilano, óxido de hierro tratado con perfluoroalquilsilano, negro de carbón, y combinaciones de los mismos; caracterizándose la película por un ángulo de contacto con el agua mayor que al menos 140°. También se proveen sustratos, como fibras de ketarina (por ejemplo, pestañas), en los que se han aplicado una película cosmética de conformidad con la invención.

Se proveen métodos para impartir una película hidrofóbica a las pestañas que comprende aplicar sobre las mismas una composición de conformidad con la invención y permitiendo que los constituyentes volátiles se evaporen, formándose así una película superhidrofóbica que se caracteriza por un ángulo de contacto con una gota de agua de al menos 140°.

Los formadores de película hidrofóbicas –uno o más- incluyen cualquier formador de películas hidrofóbicas compatibles con un integumento humano, y pueden, por ejemplo, ser seleccionados entre el grupo conformado por (alquil)acrilatos, poliuretanos, fluoropolímeros, siliconas, y copolímeros de los mismos. Un formador de película hidrofóbica preferido es un copolímero de acrilato/dimeticona. Los formadores de película hidrofóbicas –uno o más- también pueden comprender un copolímero de dos o más bloques seleccionados entre estireno (S), alquilestireno, (AS), etileno/butileno (EB), etileno/propileno (EP), butadieno (B), isopreno (I), acrilato (A) y metacrilato (MA). Un polímero representativo de conformidad con esta forma de presentación es el copolímero de Etileno/Propileno/Estireno.

Para lograr el efecto superhidrofóbico deseado, el peso porcentaje total de todos los constituyentes orgánicos no volátiles, solubles en agua o dispersables en agua (es decir, moléculas orgánicas hidrofílicas no volátiles) en las emulsiones debería ser inferior a 15%, preferiblemente inferior a 5%, e idealmente por debajo de 2%; y el peso porcentaje de todos los polioles, incluyendo el humectante glicerina, debería ser colectivamente inferior a 5%, preferiblemente inferior a 2%, e idealmente inferior a 1% por peso, en base al peso total de la emulsión, porque tales componentes tienen a atraer agua y cubrir la superficie de la película y en consecuencia reducen la hidrofobicidad de la misma.

Las composiciones pueden ser útiles para una variedad de productos (mascara, base, sombra de ojos, lápiz labial, esmalte de uñas, etc.); productos de cuidado de la piel; filtros solares; productos de cuidado del pelo y productos de cuidado de mascotas, por nombrar algunos. En una forma de presentación preferida, las composiciones son formuladas

como productos mascara y son capaces de impartir propiedades de larga duración, resistencia a la transferencia y repelencia de agua a las pestañas.

5 También se proveen métodos para proveer una película hidrofóbica sobre la piel o el pelo. Los métodos generalmente comprenden depositar sobre la piel o el pelo las emulsiones de conformidad con la invención y permitir que los componentes volátiles se evaporen, formándose así una película hidrofóbica caracterizada por un ángulo de contacto con una gota de agua de al menos 140°.

Estos y otros aspectos de la presente invención serán evidentes para los adiestrados en la técnica después de leer la siguiente descripción detallada de la invención, incluyendo las figuras y reivindicaciones anexas.

Breve descripción de las figuras

10 La Figura 1 es un gráfico del ángulo de contacto como una función de la proporción de pigmento de negro de carbón a pigmento de óxido de hierro tratado con alquilsilano. Se ve una mejoría sinérgica en la superhidrofobicidad para los valores medidos de las combinaciones, indicadas por la línea continua y ser símbolo marcador (\square), en comparación con los valores predichos en base a las contribuciones individuales de pigmentos de negro de carbón y de óxido de hierro tratado con alquilsilano, como se indica mediante la línea discontinua y el símbolo marcador (\diamond).

15 La Figura 2 es un gráfico del ángulo de contacto como una función de la proporción de pigmento de negro de carbón a pigmento de óxido de hierro tratado con perfluoroalquilsilano. Se ve una mejoría sinérgica en la superhidrofobicidad para los valores medidos de las combinaciones, indicadas por la línea continua y ser símbolo marcador (\square), en comparación con los valores predichos en base a las contribuciones individuales de pigmentos de negro de carbón y de óxido de hierro tratado con perfluoroalquilsilano, como se indica mediante la línea discontinua y el símbolo marcador (\diamond).

20 Descripción detallada

Según se usa en la presente, el término "superhidrofóbico" se refiere de manera general a cualquier superficie que da un ángulo de contacto con el agua mayor que 140°. La superhidrofobicidad puede ser evaluada cuantitativamente midiendo el ángulo de contacto con el agua usando un goniómetro de ángulo de contacto o método similar conocido en la técnica o puede ser evaluado cualitativamente mediante inspección visual y observación de la repelencia de agua, es decir, la observación de bolitas de agua rodando sobre una película.

30 Todas las referencias a tamaño mediano o medio de partícula en la presente son en base a volumen. Todas las cantidades expresadas en términos de peso porcentaje son relativas a la composición completa salvo que se indique lo contrario. Salvo que se indique lo contrario, el término "alquilo" tiene la finalidad de incluir hidrocarburos de cadena recta, ramificada o cíclica, particularmente aquellos que tienen de uno a 20 átomos, y más particularmente hidrocarburos de C₁₋₁₂.

La superhidrofobicidad provee repelencia de agua a una superficie y en consecuencia afectará las propiedades de larga duración y propiedades autolimpiantes de composiciones cosméticas después de su aplicación sobre la piel, uñas o pelo. Además, se piensa que las composiciones de conformidad con la invención reducen la adhesividad de contaminantes, sucio y similares en la piel, uñas o el pelo a causa de una desigualdad en la energía superficial. Como resultado, contaminantes, sucio y similares son más fácilmente removidos con o sin agua, trayendo como consecuencia propiedades autolimpiantes. Más importante, las composiciones proveen una barrera contra el agua de tal forma que la piel o el pelo no se humedecen o sólo se humedecen muy poco al contacto con agua, v.g. sudor, lluvia, etc.

40 Las composiciones cosméticas inventivas para impartir películas superhidrofóbicas pueden ventajosamente presentarse en forma de mascara, y serán generalmente anhidras, aunque pueden ser adecuadamente formuladas como emulsiones de agua en aceite. Según se usa en la presente, las emulsiones de agua en aceite incluyen emulsiones de agua en silicona.

Las composiciones son preferiblemente capaces de proveer una película sobre una superficie, después de la evaporación de solventes volátiles, que se caracteriza por un ángulo de contacto con una gota de agua mayor que aproximadamente 140°, preferiblemente mayor que aproximadamente 145°, y todavía más preferiblemente mayor que aproximadamente 150°. En ángulo de contacto es una medida de la hidrofobicidad de la superficie y es el ángulo en el cual una interfase de líquido/vapor se encuentra con una superficie sólida. Los ángulos de contacto se miden adecuadamente usando un goniómetro de ángulo de contacto. En varias formas de presentación, el ángulo de contacto con el agua será de aproximadamente 140°, aproximadamente 141°, aproximadamente 142°, aproximadamente 143°, aproximadamente 144°, aproximadamente 145°, aproximadamente 146°, aproximadamente 147°, aproximadamente 148°, aproximadamente 149° o aproximadamente 150°.

El primer componente requerido de la composición de conformidad con la invención es un formador de película. El

formador de película preferiblemente comprende un material hidrofóbico. El formador de películas hidrofóbicas puede ser cualquier formador de películas hidrofóbicas adecuado para su uso en una composición cosmética, incluyendo pero sin limitarse a polímeros formadores de película hidrofóbica. El término polímero formador de películas puede entenderse como indicativo de un polímero que es capaz, por sí mismo o en presencia de al menos un agente formador de películas auxiliar, de formar una película continua que se adhiere a una superficie y funciona como un aglutinante para el material particulado. El término polímero "hidrofóbico" formador de películas típicamente se referirá a un polímero con una solubilidad en agua a 25°C de menos de aproximadamente 1% por peso o uno en el que las unidades nanométricas del polímero individualmente tienen una solubilidad en agua inferior a aproximadamente 1% por peso a 25°C. Alternativamente, puede llamarse polímero "hidrofóbico" formador de películas a uno que preponderantemente se divide en la fase octanol cuando se agita con una mezcla de igual volumen de agua y octanol. Predominantemente quiere decir que más del 50% por peso, pero preferiblemente más del 75% por peso, y más preferiblemente más del 95% por peso se dividirá en la fase octanol.

Los formadores de película pueden ser naturales o sintéticos, poliméricos o no poliméricos, resinas, aglutinantes con baja o alta masa molar. Los formadores de película poliméricos pueden ser naturales o sintéticos, de adición o condensación, de una cadena o varias cadenas, monodispersos o polidispersos, orgánicos o inorgánicos, homopolímeros o copolímeros, lineales, ramificados o reticulados, cargados o no cargados, termoplásticos o termoestablecidos, elastoméricos, cristalinos o amorfos o ambos, isotácticos, sindiotácticos o atácticos.

Los formadores de película poliméricos incluyen poliolefinas, poliviniles, poliacrilatos, poliuretanos, siliconas, poliamidas, poliésteres, fluoropolímeros, poliéteres, poliacetatos, policarbonatos, poliimidas, gomas, epoxis, resinas de formaldehído y homopolímeros y copolímeros de los anteriores.

Polímeros hidrofóbicos (lipofílicos) formadores de película incluyen, sin limitación, aquellos descritos en las Patentes de los EE.UU. Nos. 7.037.515 de Kalafsky, *et al.*; 6.685.952 de Ma *et al.*; 6.464.969 de De La Poterie, *et al.*; 6.264.933 de Bodelin, *et al.*; 6.683.126 de Keller *et al.*; y 5.911.980 de Samour, *et al.*

Se contempla que los copolímeros que comprenden uno o más bloques seleccionados entre estireno (S), alquilestireno, (AS), etileno/butileno (EB), etileno/propileno (EP), butadieno (B), isopreno (I), acrilato (A) y metacrilato (MA) o una combinación de los mismos son adecuados como formadores de película hidrofóbica. Se hace particular mención de copolímero de Etileno/Propileno/Estireno y de Butileno/Etileno/Estireno, incluyendo aquellos vendidos bajo el nombre comercial Versagel MD 1600 de Penreco como Gelantes en IDD.

Puede hacerse especial mención a los polialquilenos, y en particular copolímeros alquenos de C₂-C₂₀, como el polibuteno; alquilocelulosas con radical alquilo lineales o ramificadas, saturadas o insaturadas de C₁-C₈, como la etilcelulosa y propilcelulosa; copolímeros de vinilpirrolidona (VP) y en particular copolímeros de vinilpirrolidona y de C₂ a C₄₀ y mejor aún alquenos de C₃ a C₂₀, incluyendo los copolímeros de vinilpirrolidona con monómeros de eicoseno o dodecano vendidos bajo los nombres comerciales Ganex V 220 y Ganex V 216 Polimers (ISP Inc. de Wayne, NJ); polímeros de silicona y poliorganosiloxanos, incluyendo sin limitación polialquilo siloxano, poliario siloxano, o un polialquiloarilo siloxano, con especial mención de polidimetilsiloxanos; resinas polianhídricas, como aquellas suministradas por Chevron bajo el nombre comercial PA-18; copolímeros derivados de anhídrido maléico y alquenos de C₃ a C₄₀ como octadeceno-1; polímeros de poliuretano, como Performa V 825 (New Phase Technologies) y aquellos divulgados en la Patente de los EE.UU. No. 7.150.878 de Gonzalez, *et al.*; y polímeros y copolímeros hechos a partir de ésteres de monómeros de ácido vinílico, incluyendo sin limitación ésteres de ácido metacrílico (también denominados metacrilatos, por ejemplo, metacrilatos de alquilo, donde el grupo alquilo es seleccionado entre alquilos lineales, ramificados y cíclicos (C₁-C₃₀), como por ejemplo metacrilatos de alquilo (C₁-C₂₀), y más aún metacrilatos de alquilo (C₆-C₁₀). Entre los metacrilatos de alquilo que pueden mencionarse están aquellos seleccionados entre metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de laurilo y similares. Entre los metacrilatos de arilo que pueden ser mencionados están aquellos seleccionados entre acrilatos de bencilo, acrilato de fenilo y similares. El grupo alquilo de los anteriores ésteres puede seleccionarse, por ejemplo, entre grupos alquilo fluorinados y perfluorinados, en otras palabras que alguno o todos los átomos de hidrógeno del grupo alquilo estén remplazados con átomos de flúor. También puede hacerse mención de amidas de los monómeros de ácido como metacrilamidas, por ejemplo, metacrilamidas de N-alquilo, como alquilos (C₁-C₂₀), incluyendo sin limitación N-etilacrilamida, N-t-butilacrilamida, N-t-octilacrilamida y N-undecilacrilamida. Los polímeros vinílicos para el polímero formador de película hidrofóbica también pueden resultar de la homopolimerización o copolimerización de al menos un monómero escogido entre ésteres vinílicos, olefinas (incluyendo fluorolefinas), éteres vinílicos y monómeros de estireno. Por ejemplo, estos monómeros pueden ser copolimerizados con al menos uno de los siguientes: monómeros de ácido, ésteres de los mismos y amidas de los mismos, como aquellos antes mencionados. Ejemplos no restrictivos de ésteres vinílicos que pueden ser mencionados son seleccionados entre acetato vinílico, neodecanoato vinílico, pivalato vinílico, benzoato vinílico y t-butilbenzoato vinílico. Entre las olefinas que pueden ser mencionadas están aquellas seleccionadas entre por ejemplo etileno, propileno, buteno, isobuteno, octeno, octadeceno y olefinas polifluorinadas seleccionadas, por ejemplo, entre tetrafluoroetileno, fluoruro vinilideno, hexafluoropropeno y clorotrifluoroetileno. Los monómeros de

5 estireno que pueden mencionarse se seleccionan, por ejemplo, entre estireno y alfa-metilestireno. La lista de monómeros dados no es restrictiva, y es posible usar cualquier monómero conocido por los adiestrados en la técnica que caiga dentro de las categorías de monómeros acrílicos y vinílicos (incluyendo monómeros modificados con una cadena de silicona) que resulten en películas hidrofóbicas. En este sentido, puede hacerse particular mención de los formadores de película disponibles en el mercado como Ciclopentasiloxano (y) Copolímero de Acrilato/Dimeticona (KP-545, Shinetsu Chemical Co., Ltd).

10 Otros formadores de película conocidos en la técnica pueden usarse ventajosamente en la composición. Estos incluyen copolímeros de acrilato copolímeros, copolímero de metacrilato de alquilo C₁₂₋₂₂ acrilato, copolímeros de acrilato/octilacrilamida, copolímero de acrilato/VA, amodimeticona, copolímeros de AMP/acrilato, behenil/isoestearil, PVP butilado, butil éster de copolímeros de PVM/MA, copolímeros de PVM/MA de calcio/sodio, dimeticona, copolímeros de dimeticona, copolímero de dimeticona/mercaptopropil meticona, behenato de dimeticona propiletildiamina, etilcelulosa de dimeticonol, copolímero de etileno/ácido acrílico, copolímero de etileno/MA, copolímero de etileno/VA, alquildimeticona de flúor C₂₋₈, copolímero de olefina/isopropil maleato/MA, copolímero de estireno hidrogenado/butadieno, etilcelulosa de hidroxietilo, copolímero de isobutileno/MA, crosopolímero de metacrilato de metilo, 15 copolímero de metilacrilato etilo betaino/acrilatos, copolímero de octadeceno/MA, copolímero de octadeceno/anhídrido maléico, copolímero de octilacrilamida/acrilato/metacrilato de butilaminoetilo, polietileno oxidado, éter de perfluoropolimetilisopropilo, polietileno, polimetil metacrilato, polipropileno, crosopolímero de decadieno PVM/MA, copolímero de PVM/MA, copolímero de PVP/deceno, copolímero de PVP/eicoseno, copolímero de PVP/hexadeceno, copolímero de PVP/MA, copolímero de PVP/VA, copolímero de acrilato de sodio/alcohol vinílico, estearoxi dimeticona, 20 estearoxitrimetilsilano, alcohol estearílico, copolímero de éter de estearilvinilo/MA, copolímero de estireno/DVB, copolímero de estireno/MA, tetrametil tetrafenil trisiloxano, tricontanil PVP, trimetil pentafenil trisiloxano, trimetilsiloxisilicato, copolímero de VA/crotonatos, copolímero de VA/crotonatos/propionato vinílico, copolímero de VA/butil maleato/isobomil acrilato, copolímero de caprolactam vinílico/PVP/metacrilato de dimetilaminoetilo y vinildimeticona.

25 Formas representativas adicionales no restrictivas de polímeros formadores de película hidrofóbica incluyen al menos un policondensado seleccionado entre poliuretanos, poliuretano-acrílicos, poliuretano-poliivinilpirrolidonas, poliéster-poliuretanos, poliéter-poliuretanos, poliurias y poliuria/poliuretanos. Los poliuretanos pueden ser, por ejemplo, al menos uno seleccionado entre poliuretanos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, y copolímeros de poliureauretanos y poliuria que comprenden al menos uno entre: al menos una secuencia de al menos un origen de poliéster alifático, origen de 30 poliéster cicloalifático origen de poliéster aromático al menos una secuencia de silicona ramificada y no ramificada, por ejemplo, a partir de polidimetilsiloxano y polimetilfenilsiloxano, y al menos una secuencia que comprende grupos fuorinados. Formas representativas adicionales y no restrictivas de policondensados pueden escogerse a partir de poliésteres, poliesteramidas, poliésteres de cadena grasa, resinas de poliamidas, resinas de epoxiéter, resinas de arilsulfonamida-epóxica y resinas resultantes de la condensación de formaldehído con una arilsulfonamida.

35 La película hidrofóbica también puede formarse *in situ* empleando una resina que se cure después de la aplicación en la piel, uñas o pelo, incluyendo por ejemplo una película de polidimetilsiloxano formada por hidrosilación *in situ* de un hidrosilano y un siloxano olefínico sustituido o por policondensación *in situ* de siloxanos funcionalizados con alcoxi.

40 Los formadores poliméricos de película preferidos incluyen a los acrilatos, acrilatos de alquilo, poliuretanos, fluoropolímeros como el Fluomer (poliperfluoroperhidrofenantreno) y polímeros de silicona. Se prefieren particularmente a los acrilatos de silicona como los copolímeros de acrilato/dimeticona vendidos bajo los nombres comerciales KP-545 o KP 550 (Shin-Etsu).

45 Otros formadores de película que pueden emplearse incluyen, sin limitación, a las ceras naturales, minerales y/o sintéticas. Las ceras naturales son aquellas de origen animal, incluyendo sin limitación cera de abejas, spermaceti, lanolina y cera shellac, y aquellas de origen vegetal incluyendo sin limitación carnauba, candelilla, cera de bayberry y cera de caña de azúcar y similares. Las ceras minerales contempladas como útiles incluyen, sin limitación, a las ceras de ozoquerita, ceresina, montan, parafina, microcristalina, petróleo y petrolatos. Las ceras sintéticas incluyen, por ejemplo, a las ceras Fischer Tropsch (FT) y ceras de poliolefina, como los homopolímeros de etileno, copolímeros de etileno-propileno y copolímeros de etileno-hexeno. Ceras de homopolímero de etileno representativas se encuentran en el mercado bajo el nombre comercial POLIWAX® Polietileno (Baker Hughes Incorporated). Ceras de copolímero de etileno- 50 α -olefina disponibles en el mercado incluyen aquellas vendidas bajo el nombre comercial PETROLITE® Copolímeros (Baker Hughes Incorporated). Otra cera que es adecuada es la cera de abeja de dimeticonol suministrada por Noveon como ULTRABEE™ dimethiconol ester.

55 En algunas formas de presentación, puede desearse agregar un formador de película hidrofílico o soluble en agua (v.g., celulósicos, polisacáridos, policuaternarios, etc.) a la composición para mejorar la capacidad de extenderse sobre una superficie, la estabilidad de la emulsión, etc. Aunque es menos preferible, está dentro del alcance de la invención incluir tales formadores de película hidrofílicos o solubles en agua. No hay restricción en cuanto a la cantidad de formador de

película hidrofílico o soluble en agua, aunque a altos niveles (v.g., mayores a 20% por peso en base al peso total del formador de película) puede ser necesario incrementar la proporción de particulado hidrofóbico a formador de película para contrarrestar la reducción de hidrofobicidad superficial. En algunas formas de presentación, el peso porcentaje colectivo de formadores de película hidrofílicos o solubles en agua será inferior a aproximadamente 20%, preferiblemente inferior a aproximadamente 15%, más preferiblemente inferior a aproximadamente 10%, y todavía más preferiblemente inferior a aproximadamente 5% por peso en base al peso total de todos los formadores de película. En una forma de presentación preferida, los formadores de película hidrofílicos comprenderán menos de aproximadamente 2% por peso del peso total de formadores de película en la emulsión. En una forma de presentación, la emulsión está sustancialmente libre de formadores de película solubles en agua lo que significa que la cantidad de formadores de película solubles en agua presente no imparte una diferencia medible en el ángulo de contacto con el agua en comparación con otra composición idéntica en ausencia de formadores de película solubles en agua.

También se contemplan como adecuadas combinaciones de cualquiera de los anteriores formadores de película, incluyendo combinaciones de formadores de película poliméricos o no poliméricos.

Un segundo componente esencial de conformidad con la invención es un material particulado que es bien hidrofóbico por naturaleza o ha sido modificado hidrofóbicamente por tratamiento superficial o tratamientos similares. Según se usa en la presente, un material que es hidrofóbico por naturaleza incluye particulados poliméricos que comprenden polímeros orgánicos hidrofóbicos (según se definieron antes) así como particulados inorgánicos, cuya superficie es hidrofóbica, incluyendo por ejemplo particulados elementales a base de carbono. Según se usa en la presente, una partícula modificada hidrofóbicamente es uno que se vuelve menos hidrofóbico o más hidrofóbico por modificación superficial en comparación con el pigmento en ausencia de modificación superficial.

Aunque no deseamos obligarnos por ninguna teoría, se piensa que los materiales particulados proveen rugosidad superficial o estructura en escala nanométrica (1 nm a ~1000 nm) o micrométrica (1 μ m a ~200 μ m) sobre la película, que provee superhidrofobicidad brindando protuberancias sobre las cuales las gotas de agua pueden alojarse, minimizando el contacto del agua con la superficie en general, es decir, reduciendo la superficie de adhesión. La rugosidad superficial puede observarse o medirse por AFM, SEM, y similares. En algunas, pero no en todas las formas de presentación, los materiales particulados no son porosos.

Un material particulado preferido de conformidad con la invención es óxido de hierro modificado hidrofóbicamente. Según se usa en la presente, el término "óxido de hierro" tiene la finalidad de incluir sin limitación las especies FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, y combinaciones de los mismos e hidratos de los mismos, así como todos los pigmentos que tienen el nombre INCI Óxidos de hierros, como Óxido de Hierro Negro, Óxido de Hierro Rojo, Óxido de hierro Amarillo, Óxido de hierro Marrón, Óxido de hierro Naranja, Óxido de hierro Azul y similares. Tales pigmentos son con frecuencia denominados en la técnica Óxidos de hierro (CI 77489, CI 77491, CI 77492, CI 77499, etc.). Con preferidos los Óxidos de hierro negro (CI 77499).

Los pigmentos de óxido de hierro de conformidad con la invención son típicamente e tratados superficialmente para impartir un revestimiento hidrofóbico. El tratamiento superficial puede ser cualquier tratamiento que haga a las partículas más hidrofóbicas. La superficie de las partículas puede, por ejemplo, ser enlazadas covalente o iónicamente a una molécula orgánica o molécula en base a silicona o puede absorberse en las mismas, o la partícula puede ser revestida físicamente con una capa de material hidrofóbico. Esencialmente no hay limitación en cuanto a la naturaleza del tratamiento hidrofóbico y pueden mencionarse alquilo, arilo o alilo silanos, siliconas, dimeticona, ácidos grasos (v.g. estearatos), silanos poliméricos, así como fluoro y perfluoro derivados de los mismos. El compuesto hidrofóbico puede unirse a la partícula de óxido de hierro a través de cualquier agente acoplante adecuado, grupo vinculante, o grupo funcional (v.g. silano, ester, éter, etc.). El compuesto hidrofóbico comprende una porción hidrofóbica que puede seleccionarse entre, por ejemplo, alquilo, arilo, alilo, vinilo, alquilo-arilo, arilo-alquilo, organosilicona y fluoro- o perfluoro-derivados de los mismos. También se contemplan como útiles los revestimientos poliméricos hidrofóbicos incluyendo poliuretanos, epoxi y similares.

Los particulados modificados hidrofóbicamente y métodos para preparar particulados modificados hidrofóbicamente son bien conocidos en la técnica, como se describe, por ejemplo, en la patente de los EE.UU. No. 3.393.155 de Schutte *et al.*, la Patente de los EE.UU. No. 2.705.206 de Wagner *et al.*, la Patente de los EE.UU. No. 5.500.216 de Wagner *et al.*, la Patente de los EE.UU. No. 6.683.126 de Keller *et al.*, y la Patente de los EE.UU. No. 7.083.828 de Müller *et al.*, la Publicación de Patente de los EE.UU. No. 2006/0110541 de Russell *et al.*, y la Publicación de Patente de los EE.UU. No. 2006/0110542 de Dietz *et al.* En una forma de presentación, una partícula hidrofóbica de conformidad con una forma de presentación de la presente invención puede formarse a partir de una partícula de óxido (v.g., un óxido de metal, dióxido de silicona, etc.) que tiene su superficie cubierta (v.g., está enlazado de manera covalente) con radicales no polares, como por ejemplo grupos alquilo, siliconas, siloxanos, alquilosiloxanos, organosiloxanos, siloxanos fluorinados, perfluorosiloxanos, organosilanos, alquilosilanos, silanos fluorinados, silanos perfluorinados y/o disilazanos y similares. La Patente de los EE.UU. No. 6.315.990 de Farer, *et al.*, describió particulados cubiertos con fluorosilano

5 adecuados que se forman reaccionando un particulado con un grupo nucleofílico, como oxígeno o hidroxilo, con un compuesto que contiene silicona con un grupo hidrocarbilo sustituido por al menos un átomo de flúor y un grupo hidrocarbilo reactivo capaz de desplazamiento por un nucleófilo. Un ejemplo de tal compuesto es el tridecafluorooctyltriethoxy silane, suministrado por Sivento, Piscataway, N.J., bajo el nombre comercial DYNASILANE™ F 8261.

10 En una forma de presentación, el pigmento de óxido de hierro ha sido tratado superficialmente con un alquilsilano, como un C₁₋₂₀ alquilsilano, o más típicamente C₁₋₁₂ alquilsilano, incluyendo una forma de presentación ilustrativa en la que el óxido de hierro es tratado superficialmente con un C₈ alquilsilano (e.g., caprilsilano). Los pigmentos pueden prepararse de superficie funcionalizada con grupos caprilsilanos están disponibles bajo los nombres comerciales AS-5146 Alkyl Silane Treated Black Oxide (Color Techniques), AS-5123 Alkyl Silane Treated Red Oxide (Color Techniques), AS-5126 Alkyl Silane Treated Red Oxide (Color Techniques), AS-5131 Alkyl Silane Treated Yellow Oxide (Color Techniques), AS-5137 Alkyl Silane Treated Yellow Oxide (Color Techniques), Black Iron Oxide AS (Cardre), Red Iron Oxide AS (Cardre), Yellow Iron Oxide AS (Cardre) y Black NF-11S2 (Kobo), por nombrar algunos.

15 En otra forma de presentación, el pigmento de óxido de hierro ha sido tratado superficialmente con un fluoroalquilsilano, y en particular un perfluoroalquilsilano, como a C₁₋₂₀ perfluoroalquilsilano, o más típicamente C₁₋₁₂ perfluoroalquilsilano, incluyendo una forma de presentación ilustrativa en la que el óxido de hierro es tratado superficialmente con un C₈ perfluoroalquilsilano. Los pigmentos pueden prepararse tratando el óxido de hierro con un trioxifluoroalquilsilano, como Perfluorooctil Trietoxisilano (INCI). Pigmentos de óxido de hierro adecuados de superficie funcionalizada con grupos perfluorooctilsilano están disponibles bajo los nombres comerciales Cardre Black Iron Oxide FS (Cardre), Cardre Red Iron Oxide FS (Cardre), Cardre Yellow Iron Oxide FS (Cardre), y bajo la línea Unipure de Sensient, incluyendo Unipure Black LC 989, por nombrar algunos.

25 Los pigmentos de óxido de hierro típicamente aunque no necesariamente tendrán un tamaño medio (promedio) de partícula de entre aproximadamente 0.05 µm y aproximadamente 20 µm, más típicamente entre aproximadamente 0.1 µm y aproximadamente 15 µm. En varias formas de presentación, los pigmentos de óxido de hierro tendrán un tamaño medio de partícula de entre aproximadamente 0.1 µm y aproximadamente 5 µm, entre aproximadamente 0.2 µm y aproximadamente 2.5 µm, o entre aproximadamente 0.25 µm y aproximadamente 2.5 µm. En ciertas formas de presentación no limitativas, los pigmentos de óxido de hierros tendrán un tamaño de partícula entre aproximadamente 0.4 y aproximadamente 0.75 µm y aproximadamente 1.75 µm.

30 El grado de tratamiento superficial de pigmentos de óxido de hierro comercialmente disponibles varía sustancialmente. Según se usa en la presente, la extensión del tratamiento superficial es expresada como un porcentaje de tratamiento superficial (TS) y se calcula como la proporción en peso del agente de tratamiento superficial (v.g., trietoxialquilsilano, perfluoroalquilo trietoxisilano, etc.) al componente de óxido de metal (v.g., óxido de hierro) expresada como un porcentaje. De esta manera, en el caso ilustrativo de un óxido de hierro negro tratado con Triethoxycaprylsilane (INCI), como el Black NF 11S2 (Kobo) o Black Iron Oxide AS (Cadre), el porcentaje de tratamiento superficial (TS) se da como sigue:

$$TS = 100 \times \left(\frac{W_1}{W_2 + W_1} \right)$$

40 donde W₁ es el peso del Trietoxicaprililsilano y W₂ es el peso del óxido de metal, en este caso óxido de hierro. El grado de tratamiento superficial TS estará típicamente en el rango entre aproximadamente 0.5% a aproximadamente 5%, aunque es más común que el óxido de hierro comercial tenga valores de TS en el rango de aproximadamente 0.8% a aproximadamente 3%.

45 Se ha encontrado que muchos pigmentos de óxido de hierro no son capaces de producir películas superhidrofóbicas, en parte porque el porcentaje de tratamiento superficial es bajo. Sin embargo, el bajo TS, únicamente, no es necesariamente perjudicial para el efecto siempre que el tamaño medio de partícula del pigmento sea también muy pequeño de tal forma que las cadenas de alquilo interactúen con una amplia área de la superficie de la partícula. A medida que se incrementa el tamaño medio de partícula, se teoriza que el porcentaje de tratamiento superficial (TS) también debe incrementarse (para una longitud de cadena de alquilo o perfluoroalquilo determinada) con el fin de lograr una película superhidrofóbica porque se requiere mayor TS para mantener el carácter hidrofóbico de la partícula. Por lo tanto, se ha encontrado que el parámetro definido por la proporción de TS a tamaño medio de partícula en micrones ("mediana") es altamente correlativo con la hidrofobicidad de una película. Este parámetro es denominado en la presente "TS:medio".

50 El valor preciso del TS:medio requerido para lograr una película superhidrofóbica dependerá de la naturaleza del

tratamiento superficial (las cadenas de perfluoroalquilo proveen más hidrofobicidad que las cadenas de alquilo correspondientes). En general, puede decirse que las proporciones de TS:medio de 0.5, 0.75, 1, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9, 2.0, 2.1, 2.2, 2.3, 2.4, 2.5, 2.6, 2.7, 2.8, 2.9, 3.0, 3.25, 3.5, 3.75, 4, 4.25, 4.5, 5.75, 6, 7, 8, 9 y 10 son cada una consideradas una forma de presentación distinta de la invención.

5 En el caso de que los tratamientos superficiales comprendan uno o más átomos de flúor, como tratamientos superficiales de fluoroalquilsilano y perfluoroalquilsilano, los valores de TS:medio mayores a 1.1 son convenientes. Más típicamente, el valor de TS:medio será mayor que 1.2, mayor que 1.3, mayor que 1.4, mayor que 1.5, mayor que 1.6, mayor que 1.7, mayor que 1.8, mayor que 1.9 o mayor que 2.0.

10 De manera similar, en el caso de tratamientos superficiales a base de alquilo, arilo o silicona que no comprendan átomos de flúor, incluyendo tratamientos superficiales de alquilo silanos, silicona, dimeticona, estearatos, silanos poliméricos o similares, se desean valores de TS:medio mayores a aproximadamente 2.3. Más típicamente, el valor de TS:medio será mayor que 2.4, mayor que 2.5, mayor que 2.6, mayor que 2.7, mayor que 2.8, mayor que 2.9 o mayor que 3.0.

15 Se observará que el valor de TS:medio requerido para lograr una superficie superhidrofóbica donde el óxido de hierro sea funcionalizado en la superficie con grupos alquilos es en líneas generales el doble del requerido cuando el óxido de hierro funcionalizado en la superficie con los correspondientes grupos perfluoroalquilos.

20 El material particulado de conformidad con la invención es negro de carbón. Los polvos de negro de carbón adecuados típicamente tendrán un tamaño medio de partícula de aproximadamente 0.01 μm a aproximadamente 5 μm , más típicamente entre aproximadamente 0.01 y aproximadamente 1 μm , y predeciblemente entre aproximadamente 0.01 y aproximadamente 0.1 μm (es decir, de aproximadamente 10 a aproximadamente 100 nanómetros). El polvo de negro de carbón puede tener un área superficial de entre aproximadamente 50 y aproximadamente 500 metros (m^2)/gramo, más típicamente entre aproximadamente 100 a aproximadamente 350 m^2 /gramo, y más típicamente entre aproximadamente 150 y aproximadamente 300 m^2 /gramo medidos por nitrógeno BET. Un negro de carbón adecuado es el Negro D&C No. 2, que se forma mediante la combustión de materia de carbón de petróleo aromático y consiste esencialmente en carbono puro, formado como partículas finas con un área superficial en el rango entre 200 a 260 metros (m^2)/gramo por nitrógeno BET. El Negro D&C No. 2 está disponible por Sensient bajo el nombre comercial Unipure Black LC 902. Este material tiene un tamaño medio de partícula de aproximadamente 0.04 μm .

30 Se contempla que las mejoras sinérgicas en la hidrofobicidad se obtendrán usando combinaciones de pigmentos de óxido de hierro y pigmentos de negro de carbón tratados hidrofóbicamente. Se espera que las combinaciones sean sinérgicas sobre todas las proporciones de pigmento de óxido de hierro a negro de carbón, aunque en ciertas formas de presentación, las proporciones de pigmento de óxido de hierro a negro de carbón estarán en el rango de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 10:1, más típicamente de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 5:1, incluyendo rangos de aproximadamente 1:4 a aproximadamente 4:1, aproximadamente 1:3 a aproximadamente 3:1, aproximadamente 1:2 a aproximadamente 2:1, y mezclas de pesos iguales que tengan una proporción de aproximadamente 1:1. Las combinaciones sinérgicas proveerán películas que tengan un ángulo de contacto con el agua mayor al que se esperaría cuando el aporte de cada componente sea meramente aditiva.

40 Las proporciones de particulados a formadores de película en las composiciones de conformidad con la invención son controladas para producir las composiciones con los efectos hidrofóbicos deseados. Los pigmentos de óxido de hierro y/o negro de carbón estarán típicamente presentes en total, tanto en las composiciones como en las películas, en una proporción en peso a formadores de película hidrofóbica de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 10:1 o de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 5:1. Por ejemplo, el peso de formador de película hidrofóbica a material particulado puede estar en el rango de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 2:1, incluyendo la proporción de aproximadamente 1:2, aproximadamente 1:1.75, aproximadamente 1:1.5, aproximadamente 1:1.25, aproximadamente 1:1, aproximadamente 1.25:1, aproximadamente 1.5:1, aproximadamente 1.75:1 y aproximadamente 2:1. Se han obtenido particularmente buenos resultados cuando la proporción en peso de formados de película hidrofóbica a material particulado es de aproximadamente 1:1.

50 Además del óxido de hierro hidrofóbicamente modificado y/o pigmentos de negro de carbón, las composiciones pueden comprender además uno o más materiales particulados adicionales. Un material particulado preferido de conformidad con la invención o divulgación es el polvo de sílice modificado hidrofóbicamente (SiO_2), incluyendo sílice ahumando o sílice pirogénico (v.g., que tienen un tamaño de partícula en el rango de aproximadamente 7 nm a aproximadamente 40 nm). Otros materiales particulados notables son los óxidos metálicos y óxidos metaloides modificados hidrofóbicamente, incluyendo sin limitación dióxido de titanio (TiO_2), óxido de aluminio (Al_2O_3), dióxido de zirconio (ZrO_2), dióxido de estaño (SnO_2), óxido de zinc (ZnO) y combinaciones de los mismos.

Ventajosamente, el material particulado puede ser uno que brinde funcionalidad adicional a las composiciones, incluyendo por ejemplo absorción o dispersión de luz ultravioleta (UV), en el caso de por ejemplo los particulados de

- dióxido de titanio y óxido de zinc, o brindar características estéticas como color (v.g., pigmentos), iridiscencia (v.g. mica), o similares. El material particulado puede basarse, por ejemplo, en pigmentos particulados orgánicos o inorgánicos. Ejemplos de pigmentos particulados orgánicos incluyen lacas, especialmente lacas de aluminio, lacas de estroncio, lacas de bario y similares. Ejemplos de pigmentos particulados inorgánicos son el óxido de hierro, especialmente óxidos de hierro rojo, amarillo y negro, dióxido de titanio, óxido de zinc, ferricianuro de potasio ($K_3Fe(CN)_6$), ferricianuro de potasio ($K_4Fe(CN)_6$), ferricianuro de potasio trihidrato ($K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$), y mezclas de los mismos. El material particulado también puede basarse en agentes de relleno inorgánicos como talco, mica, sílice, y mezclas de los mismos, o cualquiera de las arcillas divulgadas en la EP 1 640 419.
- 5
- 10 Cualquiera de los materiales particulados modificados hidrofóbicamente descritos en la Patente de los EE.UU. No. 6.683.126 de Keller *et al.*, también se contemplan como adecuados, incluyendo sin limitación aquellos obtenidos tratando un material óxido (v.g., SiO_2 , TiO_2 , etc.) con un compuesto que contiene (perfluoro)alquilo con al menos un grupo funcional reactivo que experimenta una reacción química con los grupos OH cercanos a la superficie de la partícula de soporte óxido, incluyendo por ejemplo hexametildisilazano, octiltrimetoxisilano, aceite de silicona, clorotrimetilsilano, y diclorodimetilsilano.
- 15 Las partículas de sílice ahumado modificadas hidrofóbicamente adecuadas incluyen pero no se limitan a AEROSIL™ R 202, AEROSIL™ R 805, AEROSIL™ R 812, AEROSIL™ R 812 S, AEROSIL™ R 972, AEROSIL™ R 974, AEROSIL™ R 8200, AEROXIDE™ LE-1, AEROXIDE™ LE-2, y AEROXIDE™ LE-3 de Degussa Corporation de Parsippany, N.J. Otros particulados adecuados incluyen los particulados de cera de silicona vendidos bajo el nombre comercial Tegotop™ 105 (Degussa/Goldschmidt Chemical Corporation) y el polímero de vinil particulado vendido bajo el nombre comercial Mincor™ 300 (BASF). Aunque el sílice (SiO_2) y los sílices modificados hidrofóbicamente se contemplan como particularmente útiles en algunas formas de presentación, en otras formas de presentación las composiciones estarán sustancialmente libres de sílice o sílice modificado hidrofóbicamente. Sustancialmente libre de sílice o sílice modificado hidrofóbicamente significa que estos componentes comprenden menos de aproximadamente 2%, preferiblemente menos de aproximadamente 1%, y más preferiblemente menos de aproximadamente 0.5% por peso de uno o más materiales particulados. Un particulado de alúmina modificado hidrofóbicamente adecuado es el ALU C 805 de Degussa. Los materiales de sílice modificado hidrofóbicamente descritos en la Publicación de Patente de los EE.UU. 2006/0110542 de Dietz *et al.*, se contemplan como particularmente adecuados. En algunas formas de presentación, las composiciones estarán sustancialmente libres de alúmina o alúmina modificada hidrofóbicamente.
- 20
- 25
- 30 El o los materiales particulados también pueden comprender polímeros orgánicos particulados como politetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, nylon, cloruro de polivinilo, y similares que se han convertido en polvos finos. Alternativamente, el material particulado puede ser una microcápsula que comprende cualquiera de los materiales de revestimiento descritos en la Publicación de Patente de los EE.UU. 2005/0000531.
- 35 El o los materiales particulados estarán típicamente en forma de un polvo con un tamaño de partícula medio entre aproximadamente 1nm (nanómetros) y aproximadamente 1mm (milímetros), más típicamente entre aproximadamente 5nm y aproximadamente 500µm (micrómetros), preferiblemente entre aproximadamente 7nm y aproximadamente 1µm, 5µm, 20µm, 50µm o aproximadamente 100µm. Cuando se emplea más de un material particulado (v.g., TiO_2 modificado y SiO_2 modificado), el tamaño de partícula medio de cada polvo está preferiblemente dentro de los rangos anteriores.
- 40 Los materiales particulados que tienen un tamaño de partícula medio superior a aproximadamente 1mm pueden ser demasiado grandes, salvo que la partícula misma contenga una rugosidad superficial en el rango de tamaño apropiado. Por ejemplo, el tratamiento superficial de una partícula más grande con una cadena polimérica en el rango de los 20nm puede brindar rugosidad superficial aceptable. La rugosidad de las películas resultantes puede caracterizarse por el tamaño de la partícula primaria, por el tamaño de partículas aglomeradas en el agregado, o por la distribución de los tamaños de partícula.
- 45 Generalmente, la proporción en peso de uno o más formadores de película hidrofóbica a particulados hidrofóbicos será de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 10:1, aproximadamente 1:10 a aproximadamente 5:1, aproximadamente 1:5 a aproximadamente 5:1, aproximadamente 1:5 a aproximadamente 2:1 o aproximadamente 1:2 a aproximadamente 1:1, prefiriéndose mayores niveles de material particulado. Pueden mencionarse las siguientes proporciones de uno o más formadores de película hidrofóbica a particulados hidrofóbicos: aproximadamente 1:15, aproximadamente 1:10, aproximadamente 1:9, aproximadamente 1:8, aproximadamente 1:7, aproximadamente 1:6, aproximadamente 1:5, aproximadamente 1:4, aproximadamente 1:3, aproximadamente 1:2, aproximadamente 1:1.5, aproximadamente 1:1, aproximadamente 1.5:1, aproximadamente 2:1, aproximadamente 3:1, aproximadamente 4:1 y aproximadamente 5:1.
- 50
- 55 El o los formadores de película hidrofóbica comprenderán colectivamente, por ejemplo, al menos aproximadamente 0.1%, 0.5%, 1%, 2%, 5%, 10%, 15%, 20% o 25% por peso de la composición cosmética hasta aproximadamente 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90% o 100% del peso total de la composición. En varias formas de presentación, el o los formadores de película hidrofóbica y los materiales particulados hidrofóbicos comprenderán colectivamente de

- aproximadamente 0.1% a aproximadamente 90%, o aproximadamente 10% a aproximadamente 75%, o aproximadamente 25% a aproximadamente 60% por peso de la composición total. En varias formas de presentación, el o los formadores de película hidrofóbica y materiales particulados hidrofóbicos comprenderán colectivamente de aproximadamente 1-5%, aproximadamente 5-10%, aproximadamente 10-15%, aproximadamente 15-20%, aproximadamente 20-25%, aproximadamente 25-30%, aproximadamente 30-35%, aproximadamente 35-40%, aproximadamente 40-45%, aproximadamente 45-50%, aproximadamente 50-55%, aproximadamente 55-60%, aproximadamente 60-65%, aproximadamente 65-70%, aproximadamente 70-75%, aproximadamente 75-80%, aproximadamente 80-85%, aproximadamente 85-90%, aproximadamente 90-95% o aproximadamente 95-100% en base al peso total de la composición.
- 5
- 10 Cuando la composición sea formulada como una mascara, el peso colectivo de los formadores de película hidrofóbica y materiales particulados hidrofóbicos comprenderá típicamente entre aproximadamente 30% y aproximadamente 70% por peso. En un producto para el pelo, que típicamente comprenderá más materiales volátiles que otros productos cosméticos, el peso colectivo de los formadores de película hidrofóbica y materiales particulados hidrofóbicos será típicamente entre aproximadamente 1% y aproximadamente 25% por peso. En una base líquida, el peso colectivo de de los formadores de película hidrofóbica y materiales particulados hidrofóbicos será típicamente entre aproximadamente 0.5% y aproximadamente 30% por peso. En un cosmético en polvo, como un colorete, el peso colectivo de los formadores de película hidrofóbica y materiales particulados hidrofóbicos será típicamente entre aproximadamente 1% y aproximadamente 30% por peso. Para un lápiz labial, el peso colectivo de los formadores de película hidrofóbica y materiales particulados hidrofóbicos será típicamente entre aproximadamente 30% y aproximadamente 70% por peso.
- 15
- 20 El formador de película hidrofóbica y pigmentos de óxido de hierro y/o material particulado de negro de carbón pueden comprender al menos aproximadamente 50%, al menos aproximadamente 60%, al menos aproximadamente 70%, o al menos aproximadamente 80% por peso de la porción no volátil de la composición. Típicamente, el formador de película hidrofóbica y material particulado comprenderá colectivamente aproximadamente 95%, menos de aproximadamente 90%, o menos de aproximadamente 85% por peso de la porción no volátil de la composición para alojar otros
- 25 ingredientes que convencionalmente se encuentran en los productos cosméticos. En una forma de presentación el formador de película hidrofóbica y materiales pigmentos colectivamente comprenden aproximadamente 80% a aproximadamente 90% por peso de la porción no volátil de la composición.

Formulaciones Anhidras

- 30 Las composiciones de la invención pueden proveerse como formulaciones anhidras. Por "anhidra" se entiende que el peso porcentaje de agua en la composición es menor que aproximadamente 1% por peso. Preferiblemente, las composiciones anhidras están sustancialmente libres de agua, lo que significa que el agua no se agrega deliberadamente a la composiciones y el nivel de agua no es mayor al que se esperaría en base a la absorción de agua por el aire.
- 35 La composición anhidra comprenderá típicamente un solvente hidrofóbico volátil, como hidrocarburos volátiles, siliconas volátiles, y similares. Entre los hidrocarburos volátiles, puede hacerse especial mención del isododecano que está disponible bajo el nombre comercial Permethyl-99A (Presperse Inc.).
- 40 En el caso en el que el pigmento de óxido de hierro es tratado en la superficie con grupos perfluoroalquilo, se contempla que se obtendrán ventajas adicionales incorporando al menos una pequeña cantidad de polímeros o solventes fluorinados en la composición. Se cree que el uso de aglutinantes o solventes fluorinados incrementará la dispersibilidad de los pigmentos que tienen grupos perfluoroalquilo en los formadores de película hidrofóbica y por lo tanto proveen una hidrofobicidad a la película resultante. Los polímeros y solventes fluorinados incluyen, sin limitación, perfluoroéteres, perfluorodecalina, perfluorometildecilina, perfluorodimetilciclohexano, perfluorohexano, perfluoroheptano, perfluorononano, perfluorometilciclohexano, perfluorometilciclopentano y siliconas fluorinadas, como perfluorononil dimeticona, por ejemplo. Tales polímeros y solventes fluorinados pueden estar presentes en la
- 45 composición en cualquier cantidad, pero típicamente comprenderán de aproximadamente 0.05% a aproximadamente 20% por peso, más típicamente de aproximadamente 0.1% a aproximadamente 10% por peso, y preferiblemente de aproximadamente 0.5% a aproximadamente 5% por peso.

Emulsión de Agua en Aceite

- 50 Las composiciones de conformidad con la invención son preferiblemente formuladas como emulsiones de agua en aceite. Estas emulsiones comprenden una fase continua que comprende aceite y una fase discontinua acuosa.
- La fase que contiene aceite comprenderá típicamente de aproximadamente 10% a aproximadamente 99%, preferiblemente de aproximadamente 20% a aproximadamente 85%, y más preferiblemente de aproximadamente 30% a aproximadamente 70% por peso, en base al peso total de la emulsión, y la fase acuosa comprenderá típicamente de aproximadamente 1% a aproximadamente 90%, preferiblemente de aproximadamente 5% a aproximadamente 70%, y

más preferiblemente de aproximadamente 20% a aproximadamente 60% por peso de la emulsión total. La fase acuosa comprenderá típicamente de aproximadamente 25% a aproximadamente 100%, más típicamente de aproximadamente 50% a aproximadamente 95% por peso de agua.

5 La fase que contiene aceite puede estar compuesta de un aceite singular o mezclas de diferentes aceites. Esencialmente cualquier aceite se contempla como útil, aunque se prefieren los aceites altamente hidrofóbicos. Ejemplos adecuados no limitantes incluyen aceites vegetales, ésteres como octil palmitato, isopropil miristato e isopropil palmitato; éteres como éter dicaprílico; alcoholes grasos como alcohol cetílico, alcohol estearílico, alcohol behenílico; isoparafinas como iso-octano, isododecano e isohexadecano; aceites de silicona como dimeticonas, siliconas cíclicas y polisiloxanos; aceites de hidrocarburos como el aceite mineral, petrolato, isoeicosano y poliisobuteno; ceras naturales o sintéticas; y
10 similares.

Los aceites de hidrocarburo hidrofóbicos adecuados pueden ser saturados o insaturados, tener un carácter alifático y ser de cadena recta o ramificada o contener anillos alicíclicos o aromáticos. Los aceites de hidrocarburo incluyen aquellos que tienen de 6 a 20 átomos de carbono, más preferiblemente 10 a 16 átomos de carbono. Hidrocarburos representativos incluyen decano, dodecano, tetradecano, tridecano e isoparafinas de C_8 a C_{20} . Los hidrocarburos
15 parafínicos están disponibles por Exxon bajo la marca ISOPARS, y por Permetil Corporation. Además, los hidrocarburos parafínicos de C_8 a C_{20} como la isoparafina de C_{12} (isododecano) fabricado por Permetil Corporation con el nombre comercial Permetil 99ATM también se contemplan como adecuados. Varias isoparafinas de C_{16} disponibles en el mercado, como isohexadecano (con el nombre comercial Permetil RTM) también son adecuadas. Ejemplos de hidrocarburos volátiles incluyen a los polidecanos como isododecano e isodecano, incluyendo por ejemplo, Permetil-99A
20 (Presperse Inc.) y las isoparafinas de C_7 - C_8 a C_{12} - C_{15} como las de la Serie Isopar disponibles por Exxon Chemicals. Un solvente hidrocarburo representativo es el isododecano.

Lo que es crítico es que las emulsiones tengan pocos o ningún constituyente hidrofílico no volátil, incluyendo algunos humectantes convencionales. Componentes como glicerina y polioles, incluyendo propilenglicol, etoxidiglicol, glicerina, butilenglicol, pentilenglicol y hexilenglicol deberían eliminarse o deberían mantenerse a niveles tales que los
25 constituyentes hidrofílicos no volátiles, en total, no excedan 15% por peso y preferiblemente será de menos de 10%, menos de 5%, menos de 2% o menos de 1% por peso. Se ha encontrado que la glicerina es particularmente perjudicial para lograr superhidrofobicidad y debería por lo tanto mantenerse a niveles inferiores a 2% por peso, o eliminarse totalmente.

Se ha encontrado que la selección y cantidad de emulsionante es importante para obtener películas que brinden propiedades hidrofóbicas superiores. Como el emulsionante mismo puede ser dañino para la formación de una película superhidrofóbica, las composiciones preferiblemente tienen el menor nivel de emulsionante capaz de producir una emulsión estable. La cantidad de emulsionante será típicamente de aproximadamente 0.001 peso % a aproximadamente
30 10 peso %, pero preferiblemente oscilará entre aproximadamente 0.01 y aproximadamente 5 peso %, y más preferiblemente aproximadamente 0.1 peso % a aproximadamente 1 peso %, en base al peso total de la composición.

35 Para emulsiones de agua en aceite, el emulsionante mismo debería tener un bajo valor de HLB, preferiblemente inferior a 10, más preferiblemente inferior a 8.5. Aunque combinaciones de más de un emulsionante se contemplan dentro del alcance de la invención, cada emulsionante, individualmente, debería tener un valor de HLB bajo. Por lo tanto, el uso de emulsionantes de alto y bajo HLB, que en combinación den un bajo HLB (v.g., inferior a 8.5), es menos deseable porque incluso si el HLB combinado del sistema es inferior a 8.5, el aporte del emulsionante de HLB más alto será perjudicial
40 para la formación de una película superhidrofóbica. Si está presente, la cantidad de emulsionante con HLB superior a 10 será menor que 1% por peso, más preferiblemente menor que 0.5% por peso, u más preferible aún menor que 0.2% por peso.

Cuando el emulsionante sea del tipo polietoxilado (v.g., éteres o ésteres de polioxietileno) que comprendan cadenas de la forma $-(CH_2CH_2O)_n-$, n es generalmente menos de 20, preferiblemente menos de 10, más preferiblemente menos de
45 7, y más preferiblemente menos de 5. Los emulsionantes propoxilados también se contemplan como adecuados. Los emulsionantes propoxilados típicamente tienen menos de 20, más preferiblemente menos de 10, más preferiblemente menos de 5 unidades repetidas de óxido de propileno.

Los emulsionantes que pueden usarse en la composición de la presente invención incluyen, pero no se limitan a uno o más de los siguientes: ésteres de sorbitán; poligliceril-3-diisostearato; monoestearato de sorbitán, triestearato de sorbitán, sesquioleato de sorbitán, monooleato de sorbitán; ésteres de glicerol como monoestearato de glicerol monooleato de glicerol; polioxietileno fenoles como polioxietileno octil fenol y polioxietileno nonil fenol; éteres de polioxietileno como éter cetílico de polioxietileno y éter estearílico de polioxietileno; éster glicólico de polioxietileno; ésteres de sorbitán de polioxietileno; copolioles de dimeticona; ésteres poliglicerílicos como poliglicerol-3-diisostearato; gliceril laurato; Steareth-2 y Steareth-6, por nombrar algunos. Emulsionantes adicionales se indican en el INCI Ingredient
55 Dictionary and Handbook 11th Edition 2006.

Un ejemplo de un emulsionante de muy bajo HLB contemplado como adecuado de conformidad con la invención es el Span 83, un sesquíéster de monooleato y dioleato a una proporción molar de 2:1 que tiene un valor de HLB de 3.7. El monoestearato de sorbitán (INCI) es otro emulsionante adecuado, que tienen un valor de HLB de 4.7.

5 La fase acuosa puede incluir uno o más solventes adicionales, preferiblemente solventes volátiles, incluyendo alcoholes menores, como etanol, isopropanol y similares. El solvente volátil también puede ser un éster aceptable en términos cosméticos como butil acetato o etil acetato; las cetonas como acetona o etil metil cetona o similares. Los solventes volátiles, cuando estén presentes en la fase acuosa, comprenderán típicamente de aproximadamente 0.1% a aproximadamente 75% por peso de la fase acuosa, más típicamente hasta aproximadamente 35% por peso, y preferiblemente hasta aproximadamente 15% por peso. El agua y solventes volátiles adicionales se contemplan para mejorar la formación de una película superhidrofóbica porque los particulados tenderán a ser empujados a la superficie de la película a medida que los solventes se evaporan.

Emulsión de Agua en Silicona

Un tipo de emulsión de agua en aceite que se ha encontrado útil es la emulsión de agua en silicona que tiene una fase continua que contiene aceite de silicona y una fase acuosa discontinua acuosa.

15 La fase que contiene silicona comprenderá típicamente de aproximadamente 20% a aproximadamente 95%, preferiblemente de aproximadamente 25% a aproximadamente 85%, y más preferiblemente de aproximadamente 35% a aproximadamente 70%. La fase acuosa comprenderá típicamente de aproximadamente 5% a aproximadamente 90%, preferiblemente de aproximadamente 10% a aproximadamente 70%, y más preferiblemente de aproximadamente 20% a aproximadamente 60% por peso de la emulsión total. La fase acuosa comprenderá típicamente de aproximadamente 25% a aproximadamente 100%, más típicamente de aproximadamente 50% a aproximadamente 95% por peso de agua.

20 La fase de aceite de silicona puede incluir aceites de silicona volátiles, aceites de silicona no volátiles y combinaciones de los mismos. Aceite de silicona volátil significa que el aceite se evapora fácilmente a temperatura ambiente. Típicamente, los aceites de silicona volátiles exhibirán una presión de vapor en el rango de aproximadamente 1 Pa a aproximadamente 2 kPa a 25°C; preferiblemente tendrán una viscosidad de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 10 centistokes, preferiblemente aproximadamente 5 centistokes o menos, más preferiblemente aproximadamente 2 centistokes o menos, a 25°C; y tendrán un punto de ebullición a presión atmosférica de aproximadamente 35°C a aproximadamente 250°C.

25 Las siliconas volátiles incluyen siliconas de dimetilsiloxano volátiles lineales y cíclicas. En una forma de presentación, las siliconas volátiles pueden incluir ciclodimeticonas, incluyendo ciclometiconas tetrámero (D4), pentámero (D5) y hexámero (D6) o mezclas de las mismas. Puede hacerse particular mención de ciclometicono-hexametil ciclotrisiloxano, octametil-ciclotetrasiloxano y decametil-ciclopentasiloxano volátiles. Dimeticonas adecuadas son suministradas por Dow Corning bajo el nombre Dow Corning 200® Fluid y tienen viscosidades que oscilan de 0.65 a 600 000 centistokes o superiores. Aceites de silicona líquidos volátiles no polares se divulgan en la Pat. de EE.UU. No. 4.781.917. Materiales de silicona volátiles adicionales se describen en Todd *et al.*, "Volatile Silicone Fluids for Cosmetics", Cosmetics y Toiletries, 91:27-32 (1976). Las siliconas lineales generalmente tienen una viscosidad de menos de aproximadamente 5 centistokes a 25°C., mientras que las siliconas cíclicas tienen viscosidades de menos de aproximadamente 10 centistokes a 25°C. Ejemplos de siliconas volátiles de viscosidades variables incluyen las Dow Corning 200, Dow Corning 244, Dow Corning 245, Dow Corning 344 y Dow Corning 345, (Dow Corning Corp.); SF-1204 y SF-1202 Silicone Fluids (G.E. Silicones), GE 7207 y 7158 (General Electric Co.); y SWS-03314 (SWS Silicones Corp.). Las siliconas volátiles lineales incluyen compuestos de polidimetilsiloxano de bajo peso molecular como hexametildisiloxano, octametiltrisiloxano, decametiltetrasiloxano y dodecametilpentasiloxano por nombrar algunos.

30 Los aceites de silicona no volátiles típicamente comprenderán polialquilosiloxanos, poliarilsiloxanos, polialquiloarilsiloxanos o mezclas de los mismos. Los polidimetilsiloxanos son aceites de silicona no volátiles preferidos. Los aceites de silicona no volátiles típicamente tendrán una viscosidad de aproximadamente 10 a aproximadamente 60 000 centistokes a 25°C, preferiblemente entre aproximadamente 10 y aproximadamente 10 000 centistokes, y todavía más preferible entre aproximadamente 10 y aproximadamente 500 centistokes; y un punto de ebullición superior a 250°C a presión atmosférica. Ejemplos no limitantes incluyen al dimetil polisiloxano (dimeticona), fenil trimeticona y difenildimeticona.

35 Los aceites de silicona volátiles y no volátiles pueden opcionalmente ser sustituidos con diversos grupos funcionales como grupos alquilo, arilo, amino, grupos vinilo, hidroxilo, haloalquilo, grupos alquiloarilo y grupos acrilato por nombrar algunos.

40 La emulsión de agua en silicona es emulsionada con un surfactante no iónico (emulsionante). Emulsionantes adecuados incluyen copolímeros en bloque polidiorganosiloxano-polioalquiloeno, incluyendo aquellos descritos en la Patente de los EE.UU. No. 4.122.029. Estos emulsionantes generalmente comprenden una estructura principal de

5 poliodiorganosiloxano, típicamente polidimetilsiloxano, con cadenas laterales que comprenden grupos $-(EO)_m-$ y/o $-(PO)_n-$, donde EO es etilenoxi y PO es 1,2-propilenoxi, las cadenas laterales típicamente terminadas en capuchón o con hidrógeno o grupos alquilo inferiores (v.g., C_{1-6} , típicamente C_{1-3}). Las cadenas laterales preferiblemente comprenderán 50 unidades EO y/o PO o menos (v.g., $m + n \leq 50$), preferiblemente 20 o menos, y más preferiblemente 10 o menos. Además de la cadena lateral alcoxilada, el emulsionante de silicona puede también comprender cadenas de alquilo pendiendo de la estructura principal de silicona. Otros emulsionantes de agua en silicona se divulgan en la Patente de los EE.UU. No. 6.685.952. Emulsionantes de agua en silicona disponibles en el mercado incluyen aquellos suministrados por Dow Corning bajo las denominaciones comerciales 3225C y 5225C FORMULATION AID; SILICONE SF-1528 suministrado por General Electric; ABIL EM 90 y EM 97, suministrados por Goldschmidt Chemical Corporation (Hopewell, VA); y la serie SILWET™ de emulsionantes vendida por OSI Specialties (Danbury, CT).

10 Ejemplos de emulsionantes de agua en silicona incluyen pero no se limitan a crosopolímero dimeticona PEG 10/15, dimeticona copoliol, cetil dimeticona copoliol, crosopolímero de PEG-15 lauril dimeticona, crosopolímero de laurilmeticona, ciclometicona y dimeticona copoliol, dimeticona copoliol (y) triglicéridos caprílico/cáprico, poligliceril-4 isoestearato (y) cetil dimeticona copoliol (y) hexil laurato, y dimeticona copoliol (y) ciclopentasiloxano.

15 Ejemplos preferidos de emulsionantes de agua en silicona incluyen, sin limitación, PEG/PPG-18/18 dimeticona (nombre comercial 5225C, Dow Corning), PEG/PPG-19/19 dimeticona (nombre comercial BY25-337, Dow Corning), Cetil PEG/PPG-10/1 dimeticona (nombre comercial Abil EM-90, Goldschmidt Chemical Corporation), PEG-12 dimeticona (nombre comercial SF 1288, General Electric), lauril PEG/PPG-18/18 meticona (nombre comercial 5200 FORMULATION AID, Dow Corning), crosopolímero de PEG-12 dimeticona (nombre comercial 9010 y 9011 silicone elastomer blend, Dow Corning), crosopolímero de PEG-10 dimeticona (nombre comercial KSG-20, Shin-Etsu), y crosopolímero de dimeticona PEG-10/15 (nombre comercial KSG-210, Shin-Etsu).

20 Los emulsionantes de agua en silicona típicamente estarán presentes en la composición en una cantidad de aproximadamente 0.001% a aproximadamente 10% por peso, en particular en una cantidad de aproximadamente 0.01% a aproximadamente 5% por peso, y más preferiblemente, debajo de 1% por peso.

25 En un aspecto de la invención, se provee una composición para impartir una película hidrofóbica sobre una superficie que comprende una emulsión de agua en aceite. La emulsión de agua en aceite incluye (i) una fase oleosa continua; (ii) una fase acuosa discontinua (interna); (iii) un emulsionante con un valor de HLB inferior a 10, preferiblemente inferior a 8.5; (iv) uno o más formadores de película hidrofóbicos, y (v) pigmentos de óxido de hierro modificados hidrofóticamente y/o negros de carbón.

30 En un aspecto relacionado de la invención, una composición para impartir una película hidrofóbica sobre una superficie que comprende una emulsión de agua en silicona. La emulsión de agua en silicona incluye (i) una fase oleosa de silicona continua; (ii) una fase acuosa discontinua; (iii) un emulsionante que comprende un polímero de organosiloxano con cadenas laterales que comprenden grupos $-(EO)_m-$ y/o $-(PO)_n-$, donde n y m son números enteros de cero a aproximadamente 25 y donde la suma de n y m es al menos 1 pero aproximadamente 50 o menos, y las cadenas laterales terminan con hidrógeno o grupos alquilo inferiores; (iv) uno o más formadores de película hidrofóbicos, y (v) pigmentos de óxido de hierro modificados hidrofóticamente y/o negros de carbón.

35 Tanto en emulsiones de agua en aceite como de agua en silicona, la proporción en peso del uno o más pigmentos de óxido de hierro modificado hidrofóticamente y/o negro de carbón es como se describe arriba, y puede ser adecuadamente, por ejemplo, entre aproximadamente 1:10 y aproximadamente 10:1, aproximadamente 1:10 a aproximadamente 5:1, aproximadamente 1:5 a aproximadamente 5:1, aproximadamente 1:5 a aproximadamente 2:1 o aproximadamente 1:2 a aproximadamente 1:1, prefiriéndose mayores niveles de material particulado; el o los pigmentos de óxido de hierro modificados hidrofóticamente y/o materiales de negro de carbón colectivamente comprenden al menos aproximadamente 1% por peso, preferiblemente al menos aproximadamente 2% por peso, y más preferiblemente al menos aproximadamente 5% por peso de la emulsión de agua en aceite o agua en silicona hasta aproximadamente 40 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80% o 90% del peso total de la emulsión.

45 En la práctica preferida de la invención, los formadores de película hidrofóbica y pigmentos hidrofóticamente son primero dispersados o disueltos en la fase oleosa y silicona. El aceite o silicona es posteriormente mezclado con la fase acuosa para formar una emulsión. Las emulsiones típicamente comprenderán formadores de película hidrofóbica y pigmentos hidrofóticamente disperses o disueltos predominantemente en la fase oleosa o silicona.

50 Cosméticos

Las composiciones cosméticas de conformidad con la invención incluyen, pero no se limitan a cosméticos de color, productos de cuidado para la piel, productos de cuidado del cabello, y productos de cuidado personal. Los cosméticos de color incluyen, por ejemplo, base y mascara. Los productos de cuidado de la piel incluyen pero no se limitan a filtros solares, productos para después del sol, lociones y cremas. Aplicaciones adicionales incluyen el uso en productos de

5 cuidado del cabello, repelentes de insectos, desodorantes, antiperspirantes, lápiz labial, productos del canal auditivo, toallitas para bebés, cremas de bebé o lociones, capas de cobertura para impartir propiedades de resistencia al agua a un producto cosmético, producto de cuidado personal, producto de cuidado del pelo o producto de primeros auxilios aplicados previamente. Por ejemplo, la composición de conformidad con la invención podría aplicarse como capa superior para una loción de filtro solar o bloqueador solar / repelente de insectos previamente aplicada en la piel para impartir resistencia al agua a propiedades a prueba de agua. Alternativamente, la composición podría aplicarse como capa superior sobre un producto de primeros auxilios como un ungüento o spray antibiótico, banda o vendaje de heridas.

10 El cosmético preferido de conformidad con la invención es una máscara. Las composiciones de la invención pueden además tener cualquier ingrediente convencionalmente usado en el campo cosmético, en particular en la fabricación de productos de máscara. Las cantidades de estos diversos ingredientes típicamente estarán en el rango de aproximadamente 0.01 a aproximadamente 20 por % por peso de la composición. La naturaleza de estos ingredientes y sus cantidades deben ser juiciosamente seleccionadas para no ser perjudiciales para las películas superhidrofóbicas. En este respecto, debe observarse que la suma de todos los componentes hidrofílicos no volátiles debe mantenerse por debajo de 15% por peso, y preferiblemente por debajo de aproximadamente 10% por peso de la composición.

15 Además de los pigmentos de óxido de hierro y/o negro de carbón, la máscara puede comprender pigmentos, nacarantes y/o colorantes adicionales como es usual para dichos productos. Los pigmentos inorgánicos incluyen dióxido de titanio, óxido de zinc, óxido de hierro, óxido de cromo, azul férrico y mica; los pigmentos orgánicos incluyen lacas de bario, estroncio, calcio o aluminio, ultramarinas y negro de carbón; los colorantes incluyen Verde D&C #3, Amarillo D&C #5 y Azul D&C #1. Los pigmentos y/o colorantes pueden ser revestidos o tratados en la superficie con uno o más compatibilizadores para ayudar a su dispersión en cualquiera de sus fases acuosa o cerosa o en ambas. Los pigmentos y/o colorantes preferidos con aquellos tratados en la superficie con dimeticona copoliol.

20 Pueden agregarse diversos agentes de relleno y componentes adicionales. Agentes de relleno adecuados incluyen sin limitación al sílice, sílice tratado, talco, estearato de zinc, mica, kaolina, polvos de nylon como Orgasol™, polvo de polietileno, Teflon™, almidón, nitrato de boro, microesferas de copolímero como Expancel™ (Nobel Industries), Politrax™ (Dow Corning) y microcápsulas de resina de silicona (Tospearl™ de Toshiba) y similares.

30 Los agentes de relleno en polvo o pigmento adicionales incluyen pero no se limitan a polvos inorgánicos como gomas, tiza, tierra de Fuller, kaolina, sericita, muscovita, flogopita, mica sintética, lepidolita, biotita, mica litia, vermiculita, silicato de aluminio, almidón, arcillas de esmectita, esmectitas de alquilo y/o trialquilo aril amonio, silicato de aluminio magnesio químicamente modificado, arcilla de montmorillonita orgánicamente modificada, silicato de aluminio hidratado, silicato de bario octenil succinato almidón de aluminio, silicato de calcio, silicato de magnesio, silicato de estroncio, tungstato de metal, magnesio, alúmina sílice, zeolita, sulfato de bario, sulfato de calcio calcinado (yeso calcinado), fosfato de calcio, apatito de flúor, hidroxiapatito, polvo cerámico, jabón metálico (estearato de zinc, estearato de magnesio, miristato de zinc, palmitato de calcio y estearato de aluminio), dióxido de silicona coloidal y nitrato de boro; polvo orgánico como polvo de resina de poliamida (nylon en polvo), ciclodextrina, metil polimetacrilato en polvo, copolímero en polvo de estireno y ácido acrílico, resina de benzoguanamina en polvo, polietilentetrafluoruro en polvo y polímero de carboxivinilo, celulosa en polvo como celulosa hidroxietílica y celulosa carboximetílica de sodio, monoestearato de etilenglicol; pigmentos blancos inorgánicos como óxido de magnesio; y estabilizantes/modificadores de reología como por ejemplo Gel Bentona y Rheopearl TT2. Otros polvos útiles se divulgan en la Patente de EE.UU. No. 5.688.831.

40 La composición de máscara puede comprender una o más ceras, incluyendo, por ejemplo, cera de salvado de arroz, cera camauba, cera ouricurry, cera candelilla, cera montan, ceras de caña de azúcar, ozokerita, ceras de polietileno, ceras Fischer-Tropsch, cera de abejas, cera microcristalina, ceras de silicona, ceras fluorinadas y cualquier combinación de las mismas.

45 Las composiciones, en particular las composiciones de máscara, pueden comprender un formador de película adicional que sea un polímero catiónico. Los polímeros catiónicos adecuados incluyen, pero no se limitan a Polyquaternium-4, Polyquaternium-5, Polyquaternium-6, Polyquaternium-7, Polyquaternium-10, Polyquaternium-22, Polyquaternium-37, Polyquaternium-47 o cualquier combinación de los mismos. El Polyquaternium-7 se prefiere especialmente. El Polyquaternium-7 es una sal de amonio cuaternaria de un copolímero de acrilamida/cloruro de dimetil dialilo amonio. El Polyquaternium-7 está disponible como SALCARE® Super 7 (comercializado por Ciba Specialty Chemicals, Inc.).

50 Las composiciones de la invención pueden comprender opcionalmente otros ingredientes activos e inactivos típicamente asociados con productos de cuidado personal y cosméticos, incluyendo pero no limitándose a excipientes, agentes de relleno, agentes emulsionantes, antioxidantes, surfactantes, formadores de película, agentes quelantes, agentes gelantes, espesantes, emolientes, humectantes, hidratantes, vitaminas, minerales, modificantes de viscosidad y/o reología, filtros solares, keratolíticos, agentes despigmentantes, retinoides, compuestos hormonales, alfa-hidroxiácidos, alfa-cetoácidos, agentes antibacteriales, agentes antimicóticos, antimicrobiales, antivirales, analgésicos, compuestos lipídicos, agentes antialérgicos, antihistamínicos H1 o H2, agentes antiinflamatorios, antiirritantes, antineoplásticos,

55

agentes de potenciación del sistema inmune, agentes supresores del sistema inmune, agentes antiacné, anestésicos, antisépticos, repelentes de insectos, compuestos refrescantes de la piel, protectores de la piel, potenciadores de penetración en la piel, exfoliantes, lubricantes, fragancias, colorantes, agentes de manchado, agentes despigmentantes, agentes hipopigmentantes, preservativos, estabilizantes, agentes farmacéuticos, agentes fotoestabilizantes y mezclas de los mismos. Si están presentes, los niveles de tales componentes adicionales deberían seleccionarse juiciosamente para no impactar negativamente la capacidad de las emulsiones de formar películas superhidrofóbicas. Colectivamente, todos estos componentes adicionales deberían preferiblemente comprender menos de 5% por peso, más preferiblemente menos de 2% por peso, y todavía más preferiblemente menos de 1% por peso de la composición total. Las composiciones de la invención pueden comprender opcionalmente otros ingredientes activos e inactivos típicamente asociados con productos de cuidado personal y cosméticos, incluyendo pero no limitándose a excipientes, agentes de relleno, agentes emulsionantes, antioxidantes, surfactantes, formadores de película, agentes quelantes, agentes gelantes, espesantes, emolientes, humectantes, hidratantes, vitaminas, minerales, modificantes de viscosidad y/o reología, filtros solares, keratolíticos, agentes despigmentantes, retinoides, compuestos hormonales, alfa-hidroxiácidos, alfa-cetoácidos, agentes antibacteriales, agentes antimicóticos, antimicrobiales, antivirales, analgésicos, compuestos lipídicos, agentes antialérgicos, antihistamínicos H1 o H2, agentes antiinflamatorios, antiirritantes, antineoplásicos, agentes de potenciación del sistema inmune, agentes supresores del sistema inmune, agentes antiacné, anestésicos, antisépticos, repelentes de insectos, compuestos refrescantes de la piel, protectores de la piel, potenciadores de penetración en la piel, exfoliantes, lubricantes, fragancias, colorantes, agentes de manchado, agentes despigmentantes, agentes hipopigmentantes, preservativos, estabilizantes, agentes farmacéuticos, agentes fotoestabilizantes y mezclas de los mismos. Si están presentes, los niveles de tales componentes adicionales deberían seleccionarse juiciosamente para no impactar negativamente la capacidad de las emulsiones de formar películas superhidrofóbicas. Colectivamente, todos estos componentes adicionales deberían preferiblemente comprender menos de 5% por peso, más preferiblemente menos de 2% por peso, y todavía más preferiblemente menos de 1% por peso de la composición total.

La combinación de formador de película hidrofóbica y pigmento hidrofóbico (v.g, pigmento modificado hidrofóticamente, negro de carbón, etc.) típicamente comprenderán de aproximadamente 0.5% a aproximadamente 99% de las composiciones cosméticas. Más particularmente, la combinación de polímero formador de película hidrofóbica y pigmento hidrofóbico puede comprender de aproximadamente 1-5%, aproximadamente 5-10%, aproximadamente 10-15%, aproximadamente 15-20%, aproximadamente 20-25%, aproximadamente 25-30%, aproximadamente 30-35%, aproximadamente 40-45%, aproximadamente 45-50%, aproximadamente 50-55%, aproximadamente 55-60%, aproximadamente 60-65%, aproximadamente 65-70%, aproximadamente 70-75%, aproximadamente 75-80%, aproximadamente 80-85%, aproximadamente 85-90% o aproximadamente 90-95% por peso de la composición cosmética.

El pigmento hidrofóbico comprenderá típicamente de aproximadamente 20% a aproximadamente 95% del peso de la película seca, lo que significa una película formada a partir de una composición cosmética después de la evaporación de cualquier componente volátil presente. En diversas formas de presentación, el pigmento hidrofóbico comprenderá de aproximadamente 20-25%, aproximadamente 25-30%, aproximadamente 30-35%, aproximadamente 40-45%, aproximadamente 45-50%, aproximadamente 50-55%, aproximadamente 55-60%, aproximadamente 60-65%, aproximadamente 65-70%, aproximadamente 70-75%, aproximadamente 75-80% o de aproximadamente 80-85% de la película seca, en base a peso. Se observa que la cantidad de pigmento hidrofóbico en la película seca se ajusta idealmente hacia el extremo superior del anterior rango en el caso en que el peso molecular del formador de película es mayor (v.g., celulósicos), o en que la película comprende altos niveles de componentes no volátiles solubles en agua o dispersables en agua que pueden revestir o enmascarar el pigmento en la superficie de la película. Preferiblemente, la cantidad colectiva de componentes no volátiles solubles en agua o dispersables en agua en la película seca será por debajo de aproximadamente 35%, por debajo de aproximadamente 30%, por debajo de aproximadamente 25%, por debajo de aproximadamente 20%, por debajo de aproximadamente 15%, por debajo de aproximadamente 10%, por debajo de aproximadamente 5%, o por debajo de aproximadamente 2.5%, en base al peso total de la película seca. En algunas formas de presentación, las películas superhidrofóbicas comprenderán menos de 1% por peso de los componentes no volátiles solubles en agua o dispersables en agua.

El pigmento hidrofóbico puede comprender, consiste esencialmente o está conformado por óxido de hierro modificado hidrofóticamente. Por "estar conformado por" óxido de hierro modificado hidrofóticamente se entiende que la presencia de pigmentos hidrofóbicos adicionales está excluida en la medida que la presencia de tales pigmentos hidrofóbicos adicionales tendría un impacto medible en el ángulo de contacto de la película resultante. En algunas formas de presentación, el componente de pigmento hidrofóbico puede comprender más de aproximadamente 5%, más de aproximadamente 10%, más de aproximadamente 15%, más de aproximadamente 20%, más de aproximadamente 25%, más de aproximadamente 30%, más de aproximadamente 35%, más de aproximadamente 40%, más de aproximadamente 45%, más de aproximadamente 50%, más de aproximadamente 55%, más de aproximadamente 60%, más de aproximadamente 65%, más de aproximadamente 70%, más de aproximadamente 75%, más de aproximadamente 80%, más de aproximadamente 85%, más de aproximadamente 90% o más de aproximadamente 95% por peso de óxido de hierro modificado hidrofóticamente.

El pigmento hidrofóbico puede comprender, consiste esencialmente o está conformado por negro de carbón. Por "estar conformado por" negro de carbón se entiende que la presencia de pigmentos hidrofóbicos adicionales está excluida en la medida que la presencia de tales pigmentos hidrofóbicos adicionales tendría un impacto medible en el ángulo de contacto de la película resultante. En algunas formas de presentación, el componente de pigmento hidrofóbico puede comprender más de aproximadamente 5%, más de aproximadamente 10%, más de aproximadamente 15%, más de aproximadamente 20%, más de aproximadamente 25%, más de aproximadamente 30%, más de aproximadamente 35%, más de aproximadamente 40%, más de aproximadamente 45%, más de aproximadamente 50%, más de aproximadamente 55%, más de aproximadamente 60%, más de aproximadamente 65%, más de aproximadamente 70%, más de aproximadamente 75%, más de aproximadamente 80%, más de aproximadamente 85%, más de aproximadamente 90% o más de aproximadamente 95% por peso de negro de carbón.

Una máscara de conformidad con la invención puede comprender además cualquiera de los ingredientes acostumbrados para ese tipo de producto, incluyendo aquellos ingredientes de máscara listados en el International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook, 12th Ed. (2008) en las páginas 3435-3438.

En una forma de presentación, la composición está conformada como un filtro solar que comprende dióxido de titanio u óxido de zinc modificado hidrofóbicamente (esto es, tratado en la superficie). El dióxido de titanio u óxido de zinc modificado hidrofóbicamente puede comprender al menos de aproximadamente 1% a aproximadamente 15% del peso total de la composición. Los filtros solares comprenderán uno o más filtros UVA y/o UVB orgánicos (hidrofóbicos o hidrofílicos), aunque los niveles de filtros solares hidrofílicos en las emulsiones no debe ser tan alto como para impactar negativamente la capacidad de formar una superficie superhidrofóbica y la cantidad total de tales filtros solares preferiblemente será inferior a aproximadamente 10% por peso, más preferiblemente de aproximadamente 5% por peso. Los filtros solares de conformidad con la invención exhibirán resistencia al agua mejorada en comparación con los filtros solares convencionales a base de emulsión.

La presente composición puede tener uno o más filtros solares activos. Tales filtros solares activos pueden ser orgánicos o inorgánicos y solubles en agua o solubles en aceite. Tales activos incluyen aquellos para protección de UVA y UVB (290 a 400 nanómetros de radiación solar). Tales activos de filtro solar incluyen, pero no se limitan a uno o más de los siguientes: dibenzoilmetano, oxibenzona, sulisobenzona, dioxibenzona, mentil antranilato, ácido paraaminobenzóico (PABA), octil metoxicinamato, DEA metoxicinamato, octocrieno, drometrizola trisiloxano, octil salicilato, homomentil salicilato, octil dimetil PABA, TEA salicilato, 4-metil benziliden camfor, octil triazone, ácido sulfónico de tereftalidieno dicamfor, ácido sulfónico de fenil benzimidazol, etil PABA, hidroxil metilfenil benzotriazol, metileno bis-benzotriazolitetrametilbutilfenol, bis-etilhexiloxifenol metoxifenol triazina, dióxido de titanio, óxido de zinc o cualesquiera derivados o combinaciones de los mismos. Otros activos de filtro solar incluyen aquellos divulgados en la Patente de EE.UU. No. 5.000.937. Los filtros solares preferidos incluyen al octilmetoxi cinnamato, octil salicilato, octocrieno, avobenzona, benzofenona-3, y polisilicona-15 (Parsol slx).

En una forma de presentación, las composiciones son aplicadas en la piel, preferiblemente la piel de la cara. Tales composiciones pueden formularse como una base, un colorete, sombra de ojos, etc. En otra forma de presentación, las composiciones se presentan como un producto para los labios con resistencia a la transferencia y resistencia al agua (v.g., un lápiz labial o brillo labial), en cuyo caso las composiciones son aplicadas en los labios. Los cosméticos de color, incluyendo bases, máscaras, esmaltes de uña, lápices labiales, sombras de ojos, y similares, comprenderán opcionalmente uno o más colorantes adicionales, incluyendo tintes, lacas, pigmentos o combinaciones de los mismos.

En otra forma de presentación, las composiciones son aplicadas en el pelo y proveen resistencia contra la humedad. De esta manera, por ejemplo, la composición puede aplicarse en el pelo antes de nadar de tal forma que el pelo no se humedezca o se humedezca mínimamente después del sumergimiento en el agua. Humedecerse mínimamente significa que el después del sumergimiento el peso del pelo se incrementa en 100% o menos, preferiblemente en 50% o menos, más preferiblemente en 25% o menos, y todavía más preferible en 10% o menos en comparación con el peso del pelo antes del sumergimiento en el agua. Además, después de una o dos sacudidas vigorosas del pelo, el pelo estará esencialmente seco. Esencialmente seco significa que el peso del pelo se incrementará en menos de aproximadamente 5% o menos de aproximadamente 2.5% en comparación con el peso del pelo antes del sumergimiento. Lo anterior puede probarse usando muestras de pelo tratadas con las composiciones inventivas. Asimismo, las composiciones pueden aplicarse en el pelo de una mascota, como un perro, antes de nadar, de tal forma que la mascota esté sustancialmente seca después de nadar son la necesidad de secarla con toallas, etc., o en el del ganado, para que no se mojen con la lluvia, nieve o lodo.

Pueden incorporarse componentes adicionales como agentes de relleno o para varios propósitos funcionales como es usual en la técnica cosmética. Sin embargo, aunque pueden incluirse componentes adicionales consistentes para formular las anteriores composiciones cosméticas, la inclusión de ingredientes adicionales se limita a aquellos ingredientes que no interfieran con la formulación de una película superhidrofóbica.

Ejemplos

Ejemplo 1

5 Este Ejemplo compara tres películas que comprenden óxidos de hierro modificado hidrofóticamente con grupos perfluoroalquilo en base a su ángulo de contacto con una gota de agua. En cada caso, el pigmento de óxido de hierro fue óxido de hierro negro (INCI) tratado en la superficie con Perfluorooctyl Triethoxysilane (INCI). Los pigmentos difieren con respecto al tamaño de partícula y grado de tratamiento superficial. La Tabla 1 establece el tamaño medio de partícula, el porcentaje de tratamiento superficial (TS) y la proporción del porcentaje de tratamiento superficial (TS) a tamaño medio de partícula para cada uno de los pigmentos de óxido de hierro usados en este ejemplo.

Tabla 1.

características de pigmentos de óxido de hierro tratados con perfluoroalquilsilano					
Muestra	Tamaño de partícula (μm)		porcentaje de tratamiento superficial ¹ (TS)	proporción de porcentaje de tratamiento superficial a tamaño de partícula	
	mean	median		TS:medio	TS:mediana
A	11.5	1.88	0.8	0.07	0.43
B	1.44	1.02	1.6	1.11	1.57
C	1.63	1.71	3	1.88	1.75

10 A = Unipure black LC989 FS .8% (Sensient); B = Unipure black LC989 FS 1.6% (Sensient); and C = óxido de hierro negro FS 3% (Sensient); ¹ definido como 100 veces la proporción en peso de Perfluorooctyl Triethoxysilane (INCI) a Óxidos de hierro (INCI).

15 A los pigmentos de óxido de hierro de la Tabla 1 (Muestras A, B y C) se agregaron dispersiones anhidras de formadores de película hidrofóbica en isododecano para preparar las formulaciones 1A, 1B y 1C, de conformidad con la Tabla 2. Todas las cantidades listadas en la Tabla 2 se proveen como peso porcentaje de la composición total.

Tabla 2.

nombre INCI/descripción	1 ^a	1B	1C
isododecano ¹	64	64	64
isododecano y copolímero de acrilato/dimeticona ²	6	6	6
isododecano y copolímero de etileno/propileno/estireno y copolímero de butileno/etileno/estireno ³	20	20	20
Pigmento (Muestra A)	10	--	--
Pigmento (Muestra B)	--	10	--
Pigmento (Muestra C)	--	--	10
total	100	100	100

¹Permethyl A de Presperse; ²KP 550 de Shin Etsu; ³Versagel MD 1600 de Penreco.

Las formulaciones 1A, 1B y 1C se aplicaron en láminas de vidrio y se permitió que se evaporaran los volátiles. Los ángulos de contacto con una gota de agua fueron medidos usando un Sistema de Análisis Kruss Drop Shape Analysis System DSA 10 MK2. El ángulo de contacto fue calculado a través de software instrumental usando el método de circle fit. El volumen de agua (es decir, tamaño de gota) se estableció en 5 µl. Los ángulos de contacto se midieron y resultaron de 133° (1A), 138.6 ° (1B) y 143.1° (1C).

La Tabla 3 muestra los coeficientes de correlación ($r_{x,y}$) y el coeficiente de determinación (r^2) para las variables (x,y), donde y es el ángulo de contacto medido y los valores x son las siguientes variables independientes: porcentaje de tratamiento superficial (TS), mediana de tamaño de partícula (mediana), tamaño medio de partícula (medio), proporción de TS a mediana de tamaño de partícula (TS:mediana) y proporción de TS a tamaño medio de partícula (TS:medio).

10 Tabla 3.

	TS	mediana	medio	TS:mediana	TS:medio
$r_{x,y}$	0.976	-0.241	-0.888	0.944	0.999
r^2	0.953	0.058	0.789	0.891	0.999

Como se muestra en la Tabla 3, la proporción TS:medio (es decir, la proporción de porcentaje de tratamiento superficial a tamaño medio de partícula en micrones) para los pigmentos de óxido de hierro tratados en la superficie con Perfluorooctyl Triethoxysilane (INCI) es un mejor pronosticador de la hidrofobicidad de la película que las otras variables independientes.

15 **Ejemplo 2**

Este Ejemplo compara tres películas que comprenden óxidos de hierro modificado hidrofóticamente con cadenas alquilo en base a su ángulo de contacto con una gota de agua. En cada caso, el pigmento de óxido de hierro comprendía fue óxidos de hierro negro (INCI) tratado en la superficie con Triethoxycaprylylsilane (INCI). Los pigmentos difieren con respecto al tamaño de partícula y grado de tratamiento superficial. La Tabla 4 establece el tamaño medio de partícula (medio), el porcentaje de tratamiento superficial (TS) y la proporción del porcentaje de tratamiento superficial (TS) a tamaño medio de partícula (TS:medio) para cada uno de los pigmentos de óxido de hierro usados en este ejemplo.

20 Tabla 4.

características de pigmentos de óxido de hierros tratados con alquilsilano			
Muestra	Tamaño medio de partícula (µm)	porcentaje de tratamiento superficial ¹ (TS)	TS:medio
D	0.506	1	1.98
E	0.444	1	2.25
F	0.765	2	2.61

D = Oxido de hierro negro AS # 4023 (Sensient), un pigmento de óxido de hierro tratado con trietoxicaprililsilano; E = Covalumine black AS (Sensient), un óxido de hierro tratado con trietoxicaprililsilano y pigmento de alúmina; y F = Black NF 11S2 (Kobo), un pigmento de óxido de hierro tratado con trietoxicaprililsilano; ¹ definido como 100 veces la proporción en peso de trietoxicaprililsilano o óxido metálico.

A los pigmentos de óxido de hierro tratados con alquilsilano de la Tabla 4 (Pigmento Muestras D, E y F) se les agregaron dispersiones anhidras de formadores de película hidrofóbica en isododecano para preparar las formulaciones 2D, 2E y 2F, de conformidad con la Tabla 5. Todas las cantidades listadas en la Tabla 2 se proveen como peso porcentaje de la composición total.

Tabla 5.

nombre INCI/descripción	2D	2E	2F
isododecano ¹	64	64	64
isododecano y copolímero de acrilato/dimeticona ²	6	6	6
isododecano y copolímero de etileno/propileno/estireno y copolímero de butileno/etileno/estireno ³	20	20	20
Pigmento (Muestra D)	10	--	--
Pigmento (Muestra E)	--	10	--
Pigmento (Muestra F)	--	--	10
total	100	100	100

¹Permethyl A de Presperse; ²KP 550 de Shin Etsu; ³Versagel MD 1600 de Penreco.

Las formulaciones 2D, 2E y 2F se aplicaron en láminas de vidrio y se permitió que se evaporaran los volátiles. Los ángulos de contacto con una gota de agua fueron medidos usando un Sistema de Análisis Kruss Drop Shape Analysis System DSA 10 MK2. El ángulo de contacto fue calculado a través de software instrumental usando el método de circle fit. El volumen de agua (es decir, tamaño de gota) se estableció en 5 µl. Los ángulos de contacto se midieron y resultaron de 113.2° (2D), 114 ° (2E) y 142.8° (2F).

5

10

15

En cuanto a los pigmentos de óxido de hierro tratados con perfluoroalquilsilano del Ejemplo 1, la proporción de TS:medio (proporción de porcentaje de tratamiento superficial a tamaño medio de partícula en micrones) estaba fuertemente correlacionada con la hidrofobicidad de las películas resultantes con el pigmento de TS:medio más alta proporcionando la película más hidrofóbica. Aunque en este caso el porcentaje de tratamiento superficial (TS) solo y el tamaño medio de partícula (medio) solo produjo mayores valores de $r_{x,y}$ y r^2 que la proporción TS:medio, la significancia de este hallazgo no se toma en cuenta, en parte por el limitado conjunto de datos y en parte porque el pigmento Muestra E (Covalumine black AS de Sensient) comprende 79% por peso de alúmina y 20% por peso de óxido de hierro, mientras que los pigmentos de las Muestras D y F comprenden sólo óxido de hierro como componente de óxido metálico.

Sin embargo, se establece que los pigmentos de óxido de hierro tratados con alquilsilano que tienen una proporción de porcentaje de tratamiento superficial a tamaño medio de partícula en micrones (TS:medio) mayor que aproximadamente 2.5 son capaces de proveer una película superhidrofóbica.

Ejemplo 3

20

Este ejemplo provee una composición para impartir una película superhidrofóbica que comprende negro de carbón (Negro D&C # 2) y formadores de película hidrofóbica en un vehículo anhidro. La composición tiene la formulación establecida en la Tabla 6.

Tabla 6.

nombre INCI/descripción	Muestra 3
isododecano ¹	64
isododecano y copolímero de acrilato/dimeticona ²	6
isododecano y copolímero de etileno/propileno/estireno y copolímero de butileno/etileno/estireno ³	20

Negro D&C # 2 ⁽⁴⁾	10
total	100

¹Permethyl A de Presperse; ²KP 550 de Shin Etsu; ³Versagel MD 1600 de Penreco; ⁴Unipure black LC 902 de Sensient.

Se preparó una película depositando la composición de la Tabla 6 en una lámina de vidrio y se permitió que se evaporaran los volátiles. El ángulo de contacto con una gota de agua fue medido y resultó de 148.2°.

Ejemplo 4

- 5 Este ejemplo demuestra la mejora sinérgica en la superhidrofobicidad obtenible usando una mezcla de pigmento de negro de carbón y pigmento de óxido de hierro tratado con alquilsilano. Se prepararon formulaciones con diversas proporciones de pigmento de negro de carbón a pigmento de óxido de hierro de conformidad con la Tabla 7.

Tabla 7.

nombre INCI/descripción	Ejemplo No.				
	2D	4H	4I	4J	3
isododecano ¹	64	64	64	64	64
isododecano y copolímero de acrilato/dimeticona ²	6	6	6	6	6
isododecano y copolímero de etileno/propileno/estireno y copolímero de butileno/etileno/estireno ³	20	20	20	20	20
Pigmento (Muestra D)	10	7.5	5.0	2.5	–
Negro D&C # 2 ⁽⁴⁾	–	2.5	5.0	7.5	10
total	100	100	100	100	100

¹Permethyl A de Presperse; ²KP 550 de Shin Etsu; ³Versagel MD 1600 de Penreco; ⁴Unipure black LC 902 de Sensient.

- 10 Como se discute en el Ejemplo 2, el ángulo de contacto con el agua para una muestra que comprende 10% por peso de óxido de hierro tratado con alquilsilano (Muestra 2D) se determinó de 113.2°. Se mostró que la muestra que comprende 10% por peso de negro de carbón (Negro D&C # 2) en el Ejemplo 3 tiene un ángulo de contacto con agua de 148.2°. Estos valores se usaron para predecir el ángulo de contacto de muestras que tienen 7.5% por peso de pigmento de Muestra D y 2.5% por peso de Negro D&C # 2; 5% por peso de pigmento de Muestra D y 5% por peso de Negro D&C # 2; y 2.5% por peso de pigmento de Muestra D y 7.5% por peso de Negro D&C # 2, asumiendo que la contribución de cada pigmento al ángulo de contacto es aditiva. Los resultados son graficados en la Figura 1 como se indica con la línea discontinua y símbolo marcador (◇).

- 20 Se prepararon películas a partir de las Muestras 4H, 4I y 4J como se discutió anteriormente, y se midieron como antes los ángulos de contacto de cada película y resultaron de 144.5° (4H), 147° (4I) y 145.8° (4J). Estos valores medidos son graficados en la Figura 1, como se indica mediante la línea continua y el símbolo marcador (□). En cada caso, el ángulo de contacto medido es sustancialmente superior al valor predicho, indicando una sinergia entre el negro de carbón y el óxido de hierro tratado con alquilsilano con respecto a la superhidrofobicidad de las películas.

Ejemplo 5

- 25 Este ejemplo demuestra la mejora sinérgica en la superhidrofobicidad obtenible usando una mezcla de pigmento de negro de carbón y pigmento de óxido de hierro tratado con perfluoroalquilsilano. Se prepararon formulaciones con diversas proporciones de pigmento de negro de carbón a pigmento de óxido de hierro de conformidad con la Tabla 8.

Tabla 8.

nombre INCI/descripción	Ejemplo No.				
	1A	5K	5L	5M	3
isododecano ¹	64	64	64	64	64
isododecano y copolímero de acrilato/dimeticona ²	6	6	6	6	6
isododecano y copolímero de etileno/propileno/estireno y copolímero de butileno/etileno/estireno ³	20	20	20	20	20
Pigmento (Muestra A)	10	7.5	5.0	2.5	–
Negro D&C # 2 ⁽⁴⁾	–	2.5	5.0	7.5	10
total	100	100	100	100	100

¹Permethyl A de Presperse; ²KP 550 de Shin Etsu; ³Versagel MD 1600 de Penreco; ⁴Unipure black LC 902 de Sensient.

5 Como se discute en el Ejemplo 1, el ángulo de contacto con agua para la muestra que comprendía 10% por peso de óxido de hierro tratado con perfluoroalquilsilano (Muestra 1A) se determinó en 133°. La muestra que comprende 10% por peso de negro de carbón (Negro D&C # 2) se demostró en el Ejemplo 3 que tiene un ángulo de contacto con agua de 148.2°. Estos valores se usaron para predecir el ángulo de contacto de muestras que tienen 7.5% por peso de pigmento de Muestra A y 2.5% por peso de Negro D&C # 2; 5% por peso de pigmento de Muestra A y 5% por peso de Negro D&C # 2; y 2.5% por peso de pigmento de Muestra A y 7.5% por peso de Negro D&C # 2, asumiendo que la contribución de cada pigmento al ángulo de contacto es aditiva. Los resultados son graficados en la Figura 2 como se indica con la línea discontinua y símbolo marcador (\diamond).

15 Se prepararon películas a partir de las Muestras 5K, 5L y 5M como se discutió anteriormente, y se midieron como antes los ángulos de contacto de cada película y resultaron de 148.1° (5K), 149.6° (5L), 150.3° (5M). Estos valores medidos son graficados en la Figura 2, como se indica mediante la línea continua y el símbolo marcador (\square). En cada caso, el ángulo de contacto medido es sustancialmente superior al valor predicho, indicando una sinergia entre el negro de carbón y el óxido de hierro tratado con perfluoroalquilsilano con respecto a la superhidrofobicidad de las películas.

20 La invención descrita y reivindicada en la presente está limitada por el alcance de las reivindicaciones, pero no está limitada en su alcance por las formas de presentación específicas divulgadas dado que estas formas de presentación tienen la finalidad de ilustrar los varios aspectos de la invención. Cualesquiera formas de presentación equivalentes están destinadas a incluirse dentro del alcance de esta invención pero únicamente en la medida en la que estén cubiertas por las reivindicaciones.

Una composición cosmética para impartir una película superhidrofóbica sobre un integumento puede comprender las siguientes características, ya sea solas o en cualquier combinación:

- 25 - (a) uno o más formadores de película hidrofóbica, (b) negro de carbón; donde la proporción en peso de dicho uno o más formadores de película hidrofóbica a dicho negro de carbón es de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 10:1, y donde el porcentaje en peso de agregado de todos los constituyentes orgánicos solubles en agua o dispersables en agua no volátiles en dicha composición es menor que 15%, en base al peso completo de la composición; siendo capaz dicha composición de proporcionar una película sobre una superficie que, después de la evaporación de los constituyentes volátiles, se caracterice por un ángulo de contacto con agua mayor que aproximadamente 140°;
- 30 - uno o más pigmentos de óxido de hierro modificados hidrofóticamente;
- uno o más pigmentos de óxido de hierro modificados hidrofóticamente comprenden al menos uno de un pigmento de óxido de hierro tratado con alquilsilano, al menos un pigmento de óxido de hierro tratado con perfluoroalquilsilano, o una mezcla de los mismos;

ES 2 650 474 T3

- uno o más pigmentos de óxido de hierro modificados hidrofóbicamente se seleccionan del grupo que consiste en pigmentos de óxido de hierro tratados con trialquioxialquilsilano, pigmentos de óxido de hierro tratados con perfluoroalquil trialquioxisilano, y mezclas de los mismos;
- 5 - dicho pigmento de óxido de hierro tratado con trialquioxialquilsilano es un pigmento de óxido de hierro tratado con Trietoxicaprililsilano, y dicho pigmento de óxido de hierro tratado con perfluoroalquil trialquioxisilano es un pigmento de óxido de hierro tratado con Perfluorooctil Trietoxisilano;
- uno o más formadores de película hidrofóbica comprende un formador de película seleccionado del grupo que consiste en (alquil)acrilatos, poliuretanos, fluoropolímeros, siliconas y copolímeros de los mismos;
- uno o más formadores de película hidrofóbica comprende un copolímero de acrilato/dimeticona;
- 10 - uno o más formadores de película hidrofóbica comprende un copolímero de dos o más bloques seleccionados entre estireno (S), alquilestireno (AS), etileno/butileno (EB), etileno/propileno (EP), butadieno (B), isopreno (I), acrilato (A) y metacrilato (MA);
- la proporción en peso de dicho uno o más formadores de película hidrofóbica a los pigmentos de óxido de hierro modificados hidrofóbicamente más el negro de carbón es de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 2:1;
- 15 - el porcentaje en peso de agregado de todos los constituyentes orgánicos solubles en agua o dispersables en agua no volátiles en dicha composición es menor que 2%;
- dicho negro de carbón tiene un tamaño medio de partícula entre aproximadamente 0.1 μm y aproximadamente 1 μm y área superficial entre aproximadamente 50 y aproximadamente 500 m^2/g ;
- 20 - la proporción en peso de dicho uno o más formadores de película hidrofóbica a dicho negro de carbón es de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 2:1;
- el porcentaje en peso de todos los polioles es colectivamente inferior a 1%.

REVINDICACIONES

1. Una composición cosmética para impartir una película superhidrofóbica sobre un integumento, caracterizada porque comprende:

(a) uno o más formadores de película hidrofóbica, y

5 (b) una combinación de pigmentos hidrofóbicos que comprende: (i) uno o más pigmentos de óxido de hierro modificados hidrofóticamente; y (ii) un polvo de negro de carbón; donde la proporción en peso de dicho uno o más pigmentos de óxido de hierro modificados hidrofóticamente a dicho polvo de negro de carbón está entre 1:10 y 10:1, y donde el uno o más pigmentos de óxido de hierro modificados hidrofóticamente se seleccionan del grupo que consiste en pigmentos de
10 óxido de hierro tratados con alquilsilano, y pigmentos de óxido de hierro tratados con perfluoroalquilsilano y mezclas de los mismos;

donde la proporción en peso de dicho uno o más formadores de película hidrofóbica a dicha combinación de pigmentos hidrofóbicos es de 1:10 a 5:1; y donde el porcentaje en peso de agregado de todos los constituyentes orgánicos solubles en agua o dispersables en agua no volátiles en dicha composición es menor que 15%, en base al peso completo de la composición;

15 donde dicha composición se ajusta para proporcionar una película sobre una superficie que, después de la evaporación de cualquiera de los constituyentes volátiles presentes, tiene un ángulo de contacto con agua mayor que aproximadamente 140°.

2. La composición de conformidad con la reivindicación 1, donde el polvo de negro de carbón tiene un tamaño de partícula medio entre 0.01 µm y 1 µm y/o un área superficial entre 200 y 260 m²/g.

20 3. La composición de conformidad con la reivindicación 1, donde dicho pigmento comprende uno o más pigmentos de óxido de hierro tratados con trialkoxialquilsilano.

4. La composición de conformidad con la reivindicación 3, donde dicho pigmento es un pigmento de óxido de hierro tratado con trietoxicaprililsilano que tiene una relación de porcentaje de tratamiento superficial (TS) al tamaño de partícula medio mayor que 2.5, y donde con W₁ como peso del agente de tratamiento superficial trietoxicaprililsilano y con W₂ como el peso del pigmento de óxido de hierro el porcentaje de tratamiento superficial (TS) se define como:

$$25 \quad TS = 100 \times \left(\frac{W_1}{W_2 + W_1} \right).$$

5. La composición de conformidad con la reivindicación 1, donde dicho pigmento comprende uno o más pigmentos de óxido de hierro tratados con perfluoroalquiltrialquioxisilano.

6. La composición de conformidad con la reivindicación 5, donde dicho pigmento es un pigmento de óxido de hierro tratado con Perfluorooctil Trietoxisilano que tiene una relación de porcentaje de tratamiento superficial al tamaño de partícula medio mayor que aproximadamente 1.5, y donde con W₁ como peso del agente de tratamiento superficial trietoxicaprililsilano y con W₂ como el peso del pigmento de óxido de hierro el porcentaje de tratamiento superficial (TS) se define como:

$$30 \quad TS = 100 \times \left(\frac{W_1}{W_2 + W_1} \right).$$

7. La composición de conformidad con la reivindicación 1, donde dicho uno o más formadores de película hidrofóbica comprenden un formador de película seleccionado del grupo que consiste en (alquil)acrilatos, poliuretanos, fluoropolímeros, siliconas y copolímeros de los mismos.

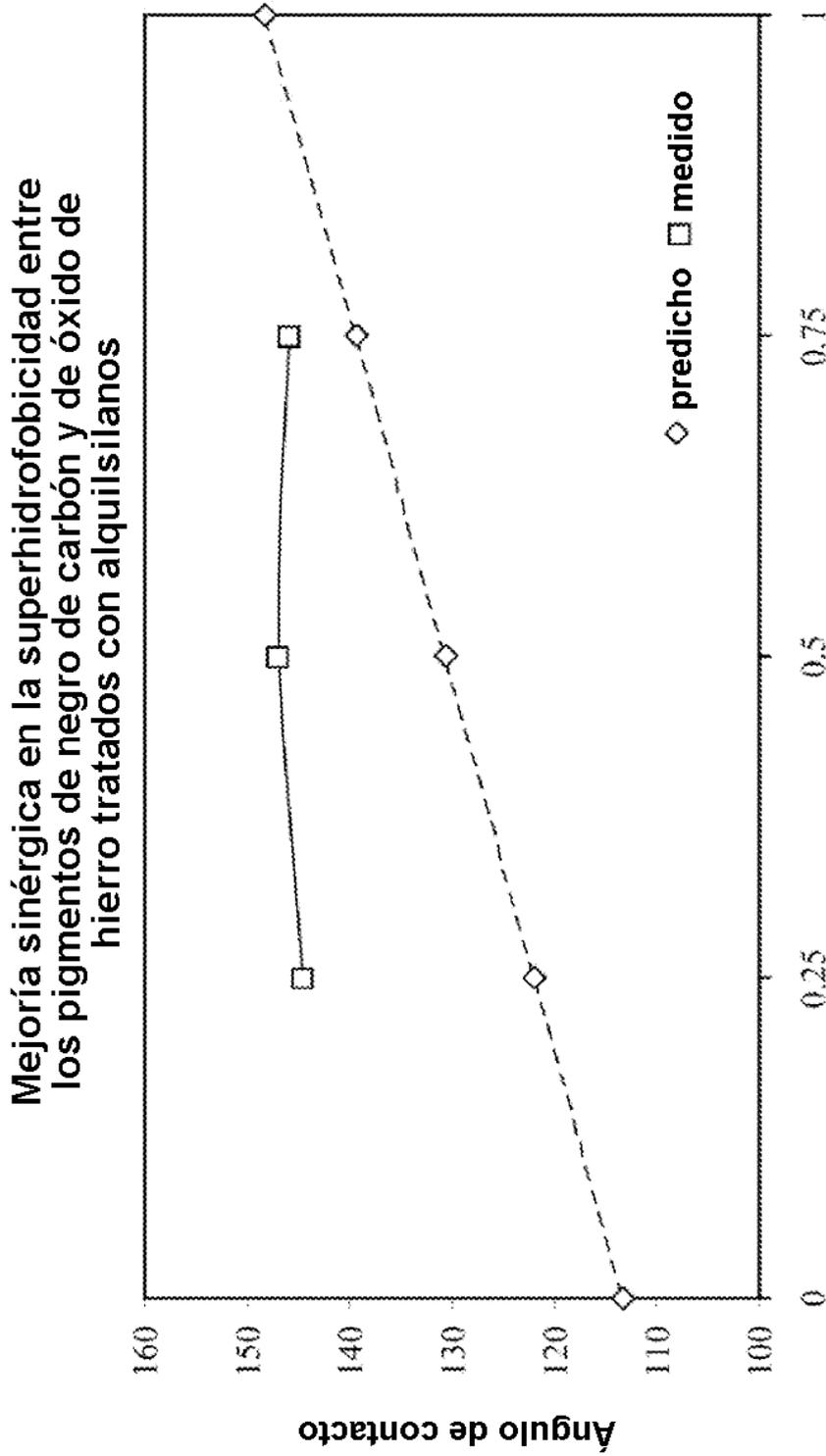
8. La composición de conformidad con la reivindicación 7, donde dicho uno o más formadores de película hidrofóbica comprenden un copolímero de acrilato y dimeticona.

9. La composición de conformidad con la reivindicación 1, donde dicho uno o más formadores de película hidrofóbica comprenden un copolímero de dos o más bloques seleccionados de estireno (S), alquilestireno (AS), etileno/butileno (EB), etileno/propileno (EP), butadieno (B), isopreno (I), acrilato (A) y metacrilato (MA).

40

10. La composición de conformidad con la reivindicación 1, donde el pigmento de óxido de hierro es tratado con alquilsilano y la relación en peso del uno o más formadores de película hidrofóbica al uno o más pigmentos de óxido de hierro tratados con alquilsilano es de 1:10 a 2:1.
- 5 11. La composición de conformidad con la reivindicación 1, donde el pigmento de óxido de hierro es tratado con fluorosilano y la relación en peso del uno o más formadores de película hidrofóbica al uno o más pigmentos de óxido de hierro tratados con perfluoroalquilsilano es de 1:5 a 2:1.
12. La composición de conformidad con la reivindicación 1, donde el porcentaje en peso de agregado de todos los constituyentes orgánicos solubles en agua o dispersables en agua no volátiles en dicha composición es menor que 2%.
- 10 13. La composición de conformidad con la reivindicación 1, donde el porcentaje en peso de todos los polioles es colectivamente inferior a 1%.
14. Un método para impartir una película superhidrofóbica a las pestañas, que comprende aplicar a las mismas la composición de conformidad con la reivindicación 1 y permitir que se evaporen cualquiera de los constituyentes volátiles presentes, para de esta manera formar una película hidrofóbica caracterizada por un ángulo de contacto con una gotita de agua de por lo menos 140°.

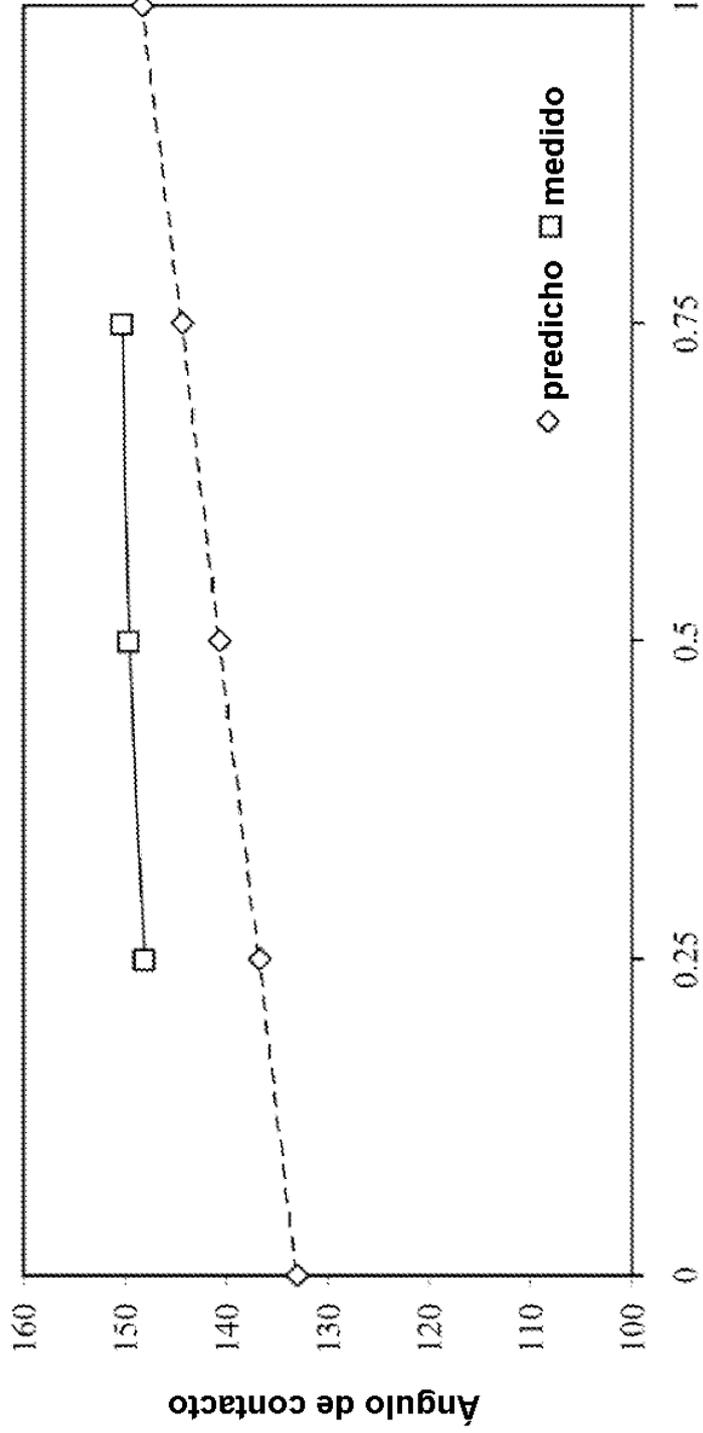
15



Proporción en peso (Negro D&C No. 2: Muestra D)

Figura 1

Mejoría sinérgica en la superhidrofobicidad entre los pigmentos de negro de carbón y de óxido de hierro tratados con perfluoroalquilsilanos



Proporción en peso (Negro D&C No. 2: Muestra A)

Figura 2