

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 779 410**

51 Int. Cl.:

A61K 8/49 (2006.01)
A61Q 3/02 (2006.01)
A61K 8/87 (2006.01)
C08G 18/67 (2006.01)
C08G 18/75 (2006.01)
C08G 18/22 (2006.01)
C09D 175/16 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)
C08F 290/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.11.2015 PCT/EP2015/075970**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **12.05.2016 WO16071510**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.11.2015 E 15800736 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.12.2019 EP 3215115**

54 Título: **Sistemas y métodos de recubrimiento extraíbles**

30 Prioridad:

07.11.2014 US 201462076706 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.08.2020

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:

**LU, JIN;
WU, JINGPING y
DONG, XIAOXING**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 779 410 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

Sistemas y métodos de recubrimiento extraíbles

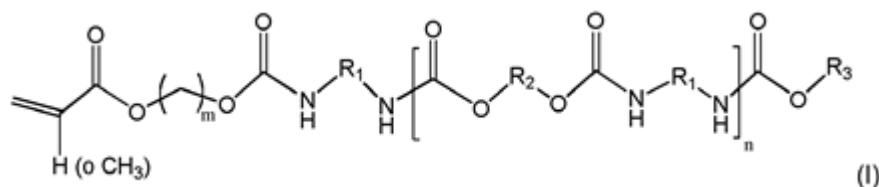
- En la presente memoria se describen composiciones de recubrimiento para productos cosméticos para las uñas. Más especialmente, se describen en la presente memoria composiciones de recubrimiento que pueden incluir al menos un oligómero de (met)acrilato de uretano y al menos un (met)acrilato cicloalifático. Las composiciones de recubrimiento también pueden incluir opcionalmente al menos un fotoiniciador, activador de adherencia, pigmento, colorante y/o plastificante. Algunas realizaciones de las composiciones de recubrimiento descritas en la presente memoria presentan ventajas con respecto a la durabilidad, adherencia, facilidad de extraer, resistencia al rayado, resistencia al impacto y estética como el brillo.
- Los consumidores usan recubrimientos para las uñas para mejorar mediante la cosmética el aspecto de las uñas y/o protegerlas. Actualmente, existe una demanda en el mercado por parte de los consumidores de composiciones cosméticas para las uñas cada vez más duraderas que sean más convenientes de aplicar a las uñas y más convenientes para extraer de las mismas.
- Los recubrimientos convencionales para las uñas pueden clasificarse en dos categorías principales: esmaltes para las uñas y sistemas de gel. Los esmaltes para las uñas comprenden por lo general varios componentes sólidos que están disueltos y/o en suspensión en disolventes no reactivos. Tras la aplicación y el secado, los componentes sólidos se depositan en la superficie de la uña como una capa endurecida que es transparente, translúcida o de color. Sin embargo, los esmaltes para las uñas se rayan fácilmente y pueden astillarse o pelarse en un corto período de tiempo, como de uno a cinco días. Los sistemas de gel comprenden un gel que puede aplicarse sobre las uñas y curarse posteriormente. Debido a que los sistemas de gel son generalmente sistemas termoestables reticulados, son muy duraderos con excelente resistencia a arañazos y disolventes. Sin embargo, los geles termoestables son más difíciles de extraer de las uñas (en comparación con los esmaltes para las uñas) y pueden requerir remojar la uña en disolventes orgánicos no reactivos durante aproximadamente 30 a aproximadamente 90 minutos y también pueden requerir asistencia mecánica para una eliminación completa. Además, los sistemas de gel pueden sufrir contracción o retracción durante el curado, que es una reducción en el área recubierta, observada con mayor frecuencia cerca o en los bordes de la uña. Esto surge de la tensión superficial y/o la forma irregular de las uñas y puede hacer que el gel se aglomere y/o se corra.
- Las patentes de Estados Unidos nº 8.263.677 y nº 8.399.537 describen el uso de al menos un polímero no reactivo, soluble en disolvente en una composición cosmética para uñas para crear huecos en sistemas acrílicos termoestables después de la exposición a la radiación actínica. En la Patente de los Estados Unidos nº 8.263.677, las composiciones incluyen no solo (met)acrilato de uretanos reactivos y (met)acrilatos reactivos, sino que también incluyen polímeros solubles en disolventes no reactivos y disolventes no reactivos. En la patente de Estados Unidos nº 8.399.537, las composiciones incluyen polímero copolimerizado a partir de (met)acrilato de metilo (MMA) y ácido metacrílico (PMMA) como polímeros solubles en disolventes no reactivos. También incluyen disolventes no reactivos.
- La PCT/US2010/042395 describe formulaciones que incluyen dicarbamato di-[hidroxietilmetacrílico] trimetilhexilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo y fotoiniciador. Las formulaciones pueden ofrecer el equilibrio de de las propiedades de durabilidad y facilidad de eliminación, pero incluyen polímeros solubles en disolventes no reactivos y disolventes no reactivos.
- La patente de Estados Unidos nº 8.367.742 describe composiciones polimerizables y capas de color polimerizadas a partir de las mismas. Estas composiciones incluyen polímeros no reactivos, solubles en disolventes que ayudan a hacer que las capas sean más remojables en disolventes.
- La patente de Estados Unidos nº 8.492.454 describe recubrimientos polimerizables para las uñas para una capa de color extraíble. Las formulaciones en ésta incluyen un plastificante que tiene la estructura general de RCO-OR', así como polímeros disolventes en disolventes no reactivos y disolventes no reactivos.
- La patente de Estados Unidos Nº 8.541.482 describe sistemas de recubrimiento para las uñas de múltiples capas que comprenden al menos una primera capa y una segunda capa, comprendiendo HPMA una de las capas. Los sistemas también incluyen (met)acrilatos de uretano y polímeros solubles en disolventes no reactivos y disolventes no reactivos.
- La Solicitud Internacional nº PCT/US2013/034584 describe composiciones de recubrimiento curables que forman sistemas de recubrimiento de una capa y no requieren recubrimientos inferiores o recubrimientos superiores. Las composiciones incluyen polímeros no reactivos, solubles en disolvente.
- Las composiciones de recubrimiento para las uñas conocidas adolecen de una serie de inconvenientes, incluida la necesidad de recubrimientos inferiores y/o recubrimientos superiores (p. ej., multicapas) para impartir mejor adherencia, más durabilidad y mejor estética a la composición de recubrimiento para las uñas. Dichos sistemas multicapa pueden ser difíciles de extraer de la uña una vez aplicados sobre ella y endurecidos, lo que puede llevar de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 90 minutos de remojo de la composición para las uñas en

disolvente orgánico para extraerla. Además, las composiciones de recubrimiento conocidas pueden incluir polímeros solubles en disolventes no reactivos y disolventes no reactivos. El disolvente no reactivo se selecciona entre cetonas, acetatos de alquilo, alcoholes, alcanos, alquenos y sus mezclas, lo que proporciona un fuerte olor y libera compuestos orgánicos volátiles (COV). El disolvente no reactivo puede evaporarse cuando se quita la tapa de la botella. Esto puede conducir al cambio de la formulación, posterior solidificación en la botella. Por lo tanto, es necesario desarrollar productos para las uñas de gel sin disolvente no reactivo y desarrollar un sistema de capa única que pueda ofrecer todo el equilibrio de propiedades (adherencia y brillo, facilidad de extraer y durabilidad) en lugar de capas múltiples para ofrecer una perspectiva diferente de las propiedades. Dicho sistema tendría valores ambientales y económicos.

Las realizaciones de la realización descrita superan al menos algunos de los inconvenientes relacionados con las composiciones de recubrimiento para las uñas conocidas. Una vez aplicado en una uña (como esmalte para las uñas de las manos y/o de los pies) y endurecido, algunas realizaciones de las composiciones de recubrimiento descritas en la presente memoria pueden extraerse fácilmente de las uñas exponiendo la composición de recubrimiento a un disolvente orgánico, por ejemplo, remojando las uñas recubiertas en disolvente orgánico por menos de 5 minutos. Además, algunas realizaciones de las composiciones de recubrimiento descritas en la presente memoria pueden tener mayor durabilidad (p. ej., dureza, resistencia al rayado, etc.) de las composiciones de recubrimiento cuando se endurecen, lo que elimina la necesidad de un excesivo recubrimiento. Y, las composiciones de recubrimiento descritas en la presente memoria pueden tener una mayor adherencia a la uña, lo que puede eliminar la necesidad de un recubrimiento inferior. Por lo tanto, las composiciones de recubrimiento descritas en la presente memoria pueden conducir a la eliminación de la necesidad de recubrimientos de varias capas (p. ej., recubrimientos de tres capas) porque una capa conduce al rendimiento y la estética deseados. Las composiciones de recubrimiento descritas en la presente memoria también evitan el uso de disolventes no reactivos. Las composiciones de recubrimiento descritas en la presente memoria son adecuadas para su uso en cosméticos para uñas y para recubrimientos para uñas.

En realizaciones, se describe una composición de recubrimiento que comprende: a) al menos un oligómero de (met)acrilato de uretano; b) al menos un (met)acrilato cicloalifático; y c) opcionalmente, al menos un compuesto alílico de monómeros y/u oligómeros alílicos que llevan al menos un grupo alílico; y d) opcionalmente al menos un componente seleccionado del grupo que consiste en un activador de adherencia, un fotoiniciador, un pigmento, un colorante, un plastificante y sus combinaciones.

En realizaciones, al menos un oligómero de (met)acrilato de uretano a) puede describirse de acuerdo con la fórmula (I) a continuación:



en donde $2 \leq n \leq 20$ y $2 \leq m \leq 4$; siendo R_1 un radical diisocianato seleccionado del grupo que consiste en alquileo, cicloalquileo, arileno, arilquileo y sus combinaciones; siendo R_2 un radical diol seleccionado del grupo que consiste en alquilenos, cicloalquilenos, arilalquilenos y sus combinaciones; R_3 comprende un resto de $-R_4-OH$ que tiene un índice de OH libre medio de aproximadamente 0,01 mg de KOH/g a aproximadamente 100 mg de KOH/g y R_3 comprende un resto de $-R_5-(met)acrilato$; siendo R_4 y R_5 un radical bivalente seleccionado del grupo que consiste en alquilenos, cicloalquilenos, arilalquilenos y sus combinaciones; y en donde al menos un oligómero de (met)acrilato de uretano tiene un peso molecular de aproximadamente 2.000 g/mol a aproximadamente 50.000 g/mol, preferiblemente de 3.000 g/mol a 25.000 g/mol. Dicho peso molecular generalmente (para la especificación) corresponde al peso molecular promedio en número M_n medido por GPC en THF con patrones de poliestireno.

En realizaciones, al menos un oligómero de (met)acrilato de uretano puede obtenerse de poliéteres, poliésteres, policarbonatos y/o policaprolactonas y tener una funcionalidad numérica media de aproximadamente 1,1 a aproximadamente 1,9. En realizaciones, al menos un oligómero de (met)acrilato de uretano puede tener un peso molecular M_n de aproximadamente 3.000 g/mol a aproximadamente 25.000 g/mol y un índice de OH medio de aproximadamente 2 mg de KOH/g a aproximadamente 50 mg de KOH/g. Un método adecuado para determinar el índice de OH es como se define en la parte experimental para los ejemplos.

En realizaciones, el (met)acrilato cicloalifático b) comprende un monómero (met)acrilato que lleva al menos un grupo mono, bi o tricíclico y puede seleccionarse del grupo que consiste en (met)acrilatos de dicitropentadienilo, ciclopentadienilo, isobornilo, ciclohexilo, isoforilo, tetrahidroftaloilo, triclodecanoilo, naftoilo hidrogenado, norbornilo, derivados del ácido abiético y sus combinaciones. El (met)acrilato cicloalifático se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en trimetilciclohexil 3,3,5-acrilato, triclodecano dimetanol (met)acrilato (incluido el diacrilato), isobornil (met)acrilato (alcoxilado), isoforil (met)acrilato (alcoxilado), trimetilolpropano (met)acrilato cíclico formal (alcoxilado), terciobutilciclohexil (met)acrilato (alcoxilado), tetrahidrofurfuril (met)acrilato (alcoxilado),

diciclopentadieno (alcoxilado) (met)acrilato (alcoxilado), triclodecano dimetanol (met)acrilato (alcoxilado), ciclohexano dimetanol (met)acrilato (alcoxilado), (di)ciclopentil (met)acrilato (alcoxilado), ciclohexil (met)acrilato (alcoxilado), norbornil (met)acrilato (alcoxilado), (met)acrilato (alcoxilado) a base de resina (éster de hidroxialquil (met)acrilato con ácido abiético) y sus combinaciones.

5 En realizaciones, el (met)acrilato cicloalifático está presente del 20 al 80%, preferiblemente del 35 al 70% en peso en las composiciones de recubrimiento.

10 En realizaciones, las composiciones de recubrimiento incluyen al menos un fotoiniciador y son curables por UV y LED, en donde el fotoiniciador puede seleccionarse del grupo que consiste en α -hidroxicetonas, fenilgloxilatos, bencildimetilcetales, α -aminocetonas, mono-acilfosfinas, bis-acilfosfinas, óxidos de fosfina, metalocenos y sus combinaciones. Se pueden agregar coiniadores de aminas terciarias para mejorar la velocidad de curado.

15 En realizaciones, las composiciones de recubrimiento pueden incluir o no un activador de adherencia que incluye uno o más grupos funcionales seleccionados del grupo que consiste en grupos hidroxilo, ácidos carboxílicos, ácidos fosfóricos y sus combinaciones. En realizaciones, al menos un activador de adherencia se puede seleccionar del grupo que consiste en (met)acrilato de hidroxiletilo, (met)acrilatos de hidroxipropilo, dialquil(met)acrilato de dianhidrido piromelítico, monoalquil (met)acrilatos de ácido ftálico, monoalquil (met)acrilatos de ácido succínico, (met)acrilatos funcionales de ácido fosfórico o éster fosfórico y (met)acrilatos funcionales de ácido carboxílico y sus combinaciones.

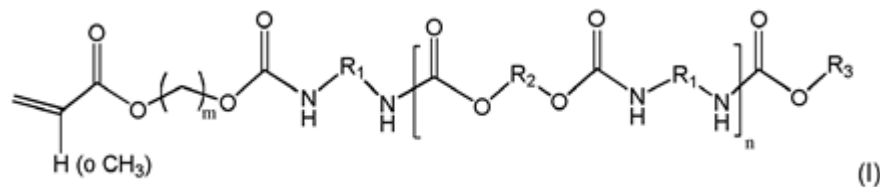
20 En realizaciones, las composiciones de recubrimiento no comprenden cantidades sustanciales, si las hay, de disolvente no reactivo y/o no comprenden ningún polímero no reactivo y soluble en disolvente. En realizaciones, las composiciones de recubrimiento después del curado tienen dos fases, una fase blanda con una temperatura de transición vítrea Tg de entre -50 y 0°C y una fase dura con una Tg comprendida entre 60°C y 120°C. La Tg se mide por el método DMA (análisis mecánico dinámico) a un ritmo de calentamiento de 3°C/min en el pico tg de delta, como se define en la parte experimental para los ejemplos.

25 En realizaciones, un método para usar las composiciones de recubrimiento descritas en la presente memoria puede comprender aplicar las composiciones de recubrimiento a una uña y endurecer la composición de recubrimiento. En realizaciones, el endurecimiento de las composiciones puede comprender el curado de las composiciones de recubrimiento por exposición a energía radiante (tal como luz visible, luz de diodo emisor de luz (LED) y/o luz UV) o por exposición a radiación de haz de electrones o por exposición al calor o por curado químico. El curado también puede comprender un curado doble usando combinaciones de técnicas de curado.

30 Las realizaciones de las composiciones de recubrimiento descritas en la presente memoria están adaptadas para formar capas lisas y uniformes que se ajustan sustancialmente a la superficie de una uña. Las realizaciones de las composiciones de recubrimiento descritas en la presente memoria presentan ventajas con respecto a la durabilidad, adherencia, facilidad de extraer, resistencia al rayado, resistencia al impacto y/o estética tal como brillo.

35 Las composiciones de recubrimiento descritas en la presente memoria comprenden a) al menos un oligómero de (met)acrilato de uretano y b) al menos un (met)acrilato cicloalifático. Las composiciones también pueden comprender opcionalmente compuesto alílico y otros aditivos, tales como al menos un fotoiniciador, activador de adherencia, pigmento, colorante y/o plastificante.

En particular, la composición de recubrimiento según la presente invención comprende: a) al menos un oligómero de (met)acrilato de uretano de fórmula (I)



(I) en donde $2 \leq n \leq 20$ y $2 \leq m \leq 4$;

siendo R₁ un radical diisocianato seleccionado del grupo que consiste en alquilenos, cicloalquilenos, arilenos, arilquilenos y sus combinaciones;

45 siendo R₂ un radical diol seleccionado del grupo que consiste en alquilenos, cicloalquilenos y arilalquilenos y sus combinaciones;

R₃ comprende un resto de -R₄-OH que tiene un índice de OH libre medio de aproximadamente 0,01 mg de KOH/g a aproximadamente 100 mg de KOH/g y R₃ comprende un resto de -R₅-(met)acrilato;

siendo R_4 y R_5 un radical bivalente seleccionado del grupo que consiste en alquilenos, cicloalquilenos y arilalquilenos, siendo R_4 y R_5 idénticos o diferentes entre sí; y

en donde al menos un oligómero de (met)acrilato de uretano tiene un peso molecular promedio en número M_n medido por GPC de aproximadamente 2.000 g/mol a aproximadamente 50.000 g/mol;

5 b) al menos un (met)acrilato cicloalifático; y

c) opcionalmente, al menos un compuesto alílico de monómeros alílicos y/u oligómeros que llevan al menos un grupo alílico,

d) opcionalmente, al menos un componente seleccionado del grupo de aditivos que consiste en un activador de adherencia, un compuesto de tior, un fotoiniciador, un pigmento, un colorante, un plastificante y sus combinaciones.

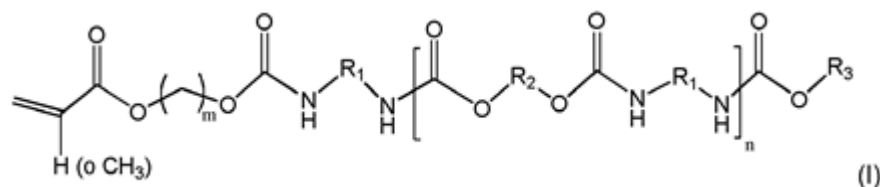
10 Preferiblemente, dicha composición de recubrimiento es una composición de recubrimiento curable.

La composición de recubrimiento de la invención proporciona preferiblemente un recubrimiento después del curado que tiene dos fases, una fase blanda que tiene una T_g entre -50°C y 0°C y una fase dura que tiene una T_g entre 60°C y 120°C , midiéndose T_g por DMA en el pico tg delta (temperatura). Según una realización concreta, dicha composición de recubrimiento comprende menos del 1% en peso de disolvente no reactivo y menos del 1% en peso de polímero no reactivo, soluble en disolvente.

15

I - Oligómero de (met)acrilato de uretano

En realizaciones, al menos un oligómero de (met)acrilato de uretano puede describirse mediante la estructura de fórmula (I) a continuación con los mismos significados de R_1 , R_2 , R_3 y m y n , definidos anteriormente.



20 Al menos un oligómero de (met)acrilato de uretano puede obtenerse de poliéteres, poliésteres, polibutadieno (hidrogenado), policarbonatos y/o policaprolactonas. Preferiblemente, n (p. ej., el número de unidades repetidas de uretano) puede tener un valor comprendido entre 2 y 20 o entre 3 y 10 o entre 3 y 5. Preferiblemente, m (p. ej., el número de unidades repetidas de metileno) puede tener un valor entre 2 y 4. Al menos un oligómero de (met)acrilato de uretano puede tener una cadena principal que comprende grupos OH libres. El índice de OH libre medio del oligómero, incluidos los oligómeros difuncional, monofuncional y no funcional, puede ser de aproximadamente 0,01 mg de KOH/g a aproximadamente 100 mg de KOH/g o de aproximadamente 0,5 mg de KOH/g a aproximadamente 100 mg de KOH/g o de aproximadamente 1 mg de KOH/g a aproximadamente 50 mg de KOH/g o de aproximadamente 2 mg de KOH/g a aproximadamente 50 mg de KOH/g o de aproximadamente 3 mg de KOH/g a aproximadamente 10 mg de KOH/g. Al menos un oligómero de (met)acrilato de uretano tiene un promedio en funcionalidad de acrilato o metacrilato en número comprendido entre aproximadamente 1 y aproximadamente 2 que es menor de 2 o entre aproximadamente 1,1 y aproximadamente 1,9 o entre aproximadamente 1,2 y aproximadamente 1,8 o entre aproximadamente 1,3 y aproximadamente 1,7 o menor de 2.

25

30

En realizaciones, R_1 puede ser un radical diisocianato seleccionado del grupo que consiste en alquileno, cicloalquileno, arileno, arilquileno y sus combinaciones; R_2 puede ser un radical diol seleccionado del grupo que consiste en alquilenos, cicloalquilenos, arilalquilenos y sus combinaciones; R_3 comprende un resto de $-R_4-OH$ de modo que (oligómero a)) tenga un índice de OH libre de aproximadamente 0,01 mg de KOH/g a aproximadamente 100 mg de KOH/g y R_3 comprende un resto de $-R_5-(\text{met})\text{acrilóilo}$; R_4 y R_5 son un radical bivalente seleccionado del grupo que consiste en alquilenos, cicloalquilenos, arilalquilenos y sus combinaciones, siendo R_4 y R_5 idénticos o diferentes entre sí.

35

40

En realizaciones, al menos un oligómero de (met)acrilato de uretano puede tener un peso molecular M_n (medido por GPC como se definió anteriormente) desde aproximadamente 1.000 g/mol a aproximadamente 200.000 g/mol o desde aproximadamente 2.000 g/mol a aproximadamente 50.000 g/mol y preferiblemente desde aproximadamente 3.000 a 25.000 y más preferiblemente desde 5.000 g/mol a aproximadamente 25.000 g/mol. En realizaciones, al menos un oligómero de (met)acrilato de uretano puede estar presente en la composición de recubrimiento desde aproximadamente 5 a aproximadamente 80% en peso, preferiblemente desde 10 a 80%, más preferiblemente desde 20 a 80% o desde aproximadamente 20 a aproximadamente 60% en peso o desde aproximadamente 35 a aproximadamente 50% en peso. El% en peso de a) + b) + c) + d) suma el 100%.

45

II - (Met)acrilato cicloalifático

En realizaciones, al menos un (met)acrilato cicloalifático puede comprender un (met)acrilato monómero que lleva al menos un grupo mono, bi o tricíclico. El resto cicloalifático se puede seleccionar del grupo que consiste en (met)acrilatos de dicitopentadienilo, ciclopentadienilo, isobornilo, ciclohexilo, isoforilo, tetrahidroftaloilo, tricloclodecanoilo, naftoilo hidrogenado, norbornilo, derivados de ácido abiético y sus combinaciones. El (met)acrilato cicloalifático se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en acrilato de 3,3,5-trimetilciclohexilo, (met)acrilato de tricicloclodecano dimetanol (incluido el diacrilato), (met)isobornil acrilato (alcoxilado), (met)acrilato de isoforilo (alcoxilado), (met)acrilato cíclico formal de trimetilolpropano (alcoxilado), (met)acrilato de tertibutilciclohexilo (alcoxilado), (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo (alcoxilado), (met)acrilato (alcoxilado) de dicitopentadieno (alcoxilado), (met)acrilato de tricicloclodecano dimetanol (alcoxilado), (met)acrilato de ciclohexano dimetanol (alcoxilado), (met)acrilato de (di)ciclopentilo (alcoxilado), (met)acrilato de ciclohexilo (alcoxilado), (met)acrilato de norbornilo (alcoxilado), (met)acrilato (alcoxilado) a base de resina (éster de (met)acrilato de hidroxialquilo con ácido abiético) y sus combinaciones.

En realizaciones, más preferiblemente al menos un (met)acrilato cicloalifático se puede elegir del grupo que consiste en isobornil acrilato, diacrilato de tricicloclodecano dimetanol, acrilato de 3,3,5-trimetilciclohexilo y sus combinaciones. Las composiciones de recubrimiento pueden comprender al menos dos (met)acrilatos cicloalifáticos diferentes.

En realizaciones, al menos un (met)acrilato cicloalifático b) puede estar presente en la composición de recubrimiento de aproximadamente 20 a 95%, preferiblemente de 20 a aproximadamente 80% en peso o de aproximadamente 30 a aproximadamente 75% en peso o de aproximadamente 40 a aproximadamente 65% en peso o de aproximadamente 50 a aproximadamente 60% en peso.

III - Compuestos alílicos c)

La composición de recubrimiento de la presente invención puede comprender además y preferiblemente comprende además de los componentes a) y b) como se definió anteriormente, un componente adicional c) que es al menos un compuesto alílico elegido entre monómeros y/u oligómeros (oligómeros también llamados resinas), que tienen al menos un grupo alílico. El grupo alílico puede representarse por la fórmula: $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$. Dicho compuesto alílico según el componente c) puede superar la inhibición de oxígeno y mejorar el curado de la superficie del recubrimiento. Los compuestos alílicos adecuados c) pueden seleccionarse de monómeros y/u oligómeros alílicos monofuncionales y/o multifuncionales, preferiblemente de monómeros y/u oligómeros multifuncionales que tienen al menos dos grupos alílicos $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2-$.

Los compuestos alílicos adecuados c), ya sean monómeros u oligómeros, pueden terminar en grupos éter alílico según $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-\text{O}-$ o en ésteres alílicos según $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-\text{OC}(=\text{O})-$. Como ejemplos adecuados de compuestos alílicos, c) pueden citarse: trimetilol propano dialil éter, el producto de reacción de trimetilol dialil éter (monoalcohol) con un diisocianato tal como diisocianato de isoforona o 4,4'-metilendiciclohexil diisocianato o hexametilendiisocianato que conduce a un derivado de diuretano con 4 grupos éter alílico, ditrimetilolpropano dialil éter o su producto de reacción (diuretano) con un diisocianato como se definió anteriormente que conduce a un derivado de diuretano que lleva 6 grupos éter alílico.

El contenido en peso de dichos compuestos alílicos c), cuando está presente, puede ser de hasta el 30% (entre 0 y hasta el 30%), preferiblemente hasta el 20% y más preferiblemente hasta el 10% p/p de la composición de recubrimiento de la invención (frente a la suma de a) + b) + c) + d)).

Junto con dichos compuestos alílicos c), la composición de recubrimiento de la presente invención puede comprender además y preferiblemente comprende un catalizador de iones metálicos que incluye, pero no se limita a, soluciones a base de cobalto, magnesio, hierro, vanadio o circonio. Como ejemplos más concretos se pueden citar sulfato de hierro, naftatanato de cobalto, 2-etil-hexanoato de cobalto. El contenido en peso de dicho catalizador de iones metálicos cuando está presente puede aumentar hasta 1.000 ppm (entre 0 y 1000 ppm).

Más concretamente, la composición de recubrimiento de la invención comprende un compuesto alílico c) que lleva al menos un grupo alílico y opcionalmente un catalizador de iones metálicos.

IV - Otros aditivos d)

En las realizaciones, también pueden incluirse aditivos, u opcionalmente incluirse, en las composiciones de recubrimiento descritas en la presente memoria. Por ejemplo, se pueden incluir uno o más colorantes (p. ej., colorantes, pigmentos), fotoiniciadores, compuestos de tiol, activadores de adherencia, cargas, modificadores de reología, agentes tixotrópicos, plastificantes, absorbentes de UV, agentes estabilizadores de UV y/o dispersantes.

En realizaciones, puede no haber ningún activador de adherencia en las composiciones de recubrimiento, ya que los propios oligómeros poseen suficientes propiedades de adherencia. Sin embargo, pueden agregarse activadores de adherencia a las composiciones de recubrimiento para aumentar aún más la adherencia de las composiciones de recubrimiento directamente a las uñas. Las composiciones de recubrimiento pueden formularse de modo que se adapten para adherirse a las uñas durante al menos 5 días, o durante al menos 7 días, o durante al menos aproximadamente 14 días.

Los activadores de adherencia adecuados para su uso en las composiciones de recubrimiento descritas en la presente memoria pueden incluir compuestos que incluyen al menos un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en grupos hidroxilo, ácidos carboxílicos, ácidos fosfóricos, éteres, grupos acetoxi y sus combinaciones. Los activadores de adherencia adecuados pueden incluir compuestos seleccionados del grupo que consiste en hidroxialquil (met)acrilatos, di(met)acrilato de dianhidruo piromelítico, di(met)acrilato piromelítico, dimetacrilato de glicerilo dianhídrido piromelítico (PMGDM), metacrilato de hidroxietil maleato, 2-hidroxietil (met)acrilato, monoalquil maleatos, monoalquil (met)acrilatos de ácido ftálico, (met)acrilatos funcionales fosfóricos y carboxílicos tales como hidroxietil (met)acrilato fosfato, maleato o succinato, hidroxipropil (met)acrilato fosfato, maleato o succinato, tetrahidrofurfuril (met)acrilato, glicerolfosfato di(met)acrilato, etoxietil (met)acrilato, 2-fenoxietil (met)acrilato, bisfenol A di(met)acrilato alcoxilado, trimetilolpropano triacrilato alcoxilado, nonilfenol (met)acrilato alcoxilado, metoxi o propoxi polietilenglicol mono(met)acrilato, pentaeritritol tri o tetraacrilato alcoxilado, (met)acrilato de éter metílico de dietilenglicol, (met)acrilato de éter etílico de dietilenglicol, oligómero de poliéter acrilato, propilenglicol di(met)acrilato, polietilenglicol di(met)acrilato, neopentilglicol di(met)acrilato, éter triglicídico de trimetilolpropano, éter lauril glicídico, éter n-butyl glicídico, éter 1,4-butanodiol diglicídico, (met)acrilato de polietilenglicol metil éter, 1,6-hexanodiol diglicídico, triacrilato de trimetilolpropano, metacrilato de polietoxi etil HEMA, (met)acrilato de éter metílico y polietilenglicol, metacrilato de acetoacetoxietilo y las combinaciones de los mismos. Preferiblemente, los activadores de adherencia se seleccionan del grupo que consiste en hidroxietil (met)acrilato, hidroxipropil (met)acrilatos, dianhídrido piromelítico dialquil(met)acrilato, ácido ftálico monoalquil (met)acrilatos, ácido succínico monoalquil (met)acrilatos, fósforo o (met)acrilatos funcionales de éster fosfórico y (met)acrilatos funcionales de ácido carboxílico y sus combinaciones.

La cantidad de activador de adherencia en las composiciones de recubrimiento descritas en la presente memoria puede ajustarse para lograr un nivel de adherencia deseado cuando se endurece. Preferiblemente, la cantidad de activador de adherencia es de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 30% en peso o de aproximadamente 2% a aproximadamente 25% en peso o de aproximadamente 3% a aproximadamente 20% en peso o de aproximadamente 5% a aproximadamente 15% en peso de la composición de recubrimiento. Deben evitarse cantidades excesivas de activador de adherencia para que no afecte negativamente la facilidad de extraer o la estética asociada a las composiciones de recubrimiento descritas en la presente memoria.

Los compuestos de tiol convenientes con al menos 2 grupos funcionales -SH pueden ser, por ejemplo, los siguientes: Pentaeritritol tetra(3-mercapto-propionato), trimetilolpropano tri(3-mercaptopropionato), glicol-di(3-mercaptopropionato), pentaeritritol tetramercaptoacetato, trimetilolpropano trimercaptoacetato, glicol dimercaptoacetato, di-pentaeritritol hexakis (3-mercaptopropionato) o tris [2-(3-mercaptopropionilo)etil]isocianurato.

Una cantidad típica de dicho compuesto de tiol en la composición de recubrimiento de la presente invención puede ser de hasta el 10%.

En realizaciones, se pueden incluir cantidades suficientes de al menos un fotoiniciador en la composición de recubrimiento para hacer que la composición sea curable. Preferiblemente, las composiciones de recubrimiento pueden incluir de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 20% en peso de al menos un fotoiniciador, preferiblemente de aproximadamente 5% a aproximadamente 15% en peso. Los fotoiniciadores adecuados para su empleo en las composiciones de recubrimiento descritas en la presente memoria pueden incluir compuestos seleccionados del grupo que consiste en α -hidroxicetonas, fenilgloxilatos, bencildimetilcetales, α -aminocetonas, mono-acilfosfinas, bis-acilfosfinas, óxidos de fosfina, metalocenos y sus combinaciones.

En realizaciones, al menos un fotoiniciador puede ser 1-hidroxi-ciclohexil-fenil-cetona, óxido de difenil (2,4,6-trimetilbenzoil)-fosfina, 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona, óxido de fenil bis(2,4,6-trimetil-benzoil)fosfoina o sus combinaciones.

En realizaciones, se pueden incluir cantidades suficientes de al menos un pigmento, colorante o plastificante en las composiciones de recubrimiento descritas en la presente memoria. Dichos aditivos favorecen el aspecto estético de las uñas después del recubrimiento y endurecimiento. Dichos aditivos pueden estar presentes en las composiciones de recubrimiento descritas en la presente memoria desde aproximadamente el 0,1% en peso hasta aproximadamente el 20% en peso o desde aproximadamente el 1% hasta aproximadamente el 10% en peso.

Las composiciones de recubrimiento descritas en la presente memoria pueden aplicarse directamente a la superficie de las uñas sin recubrimiento inferior. Sin embargo, puede ser beneficioso, si se desea, limpiar la superficie de las uñas de cualquier residuo antes de aplicar las composiciones de recubrimiento. Una vez aplicadas, las composiciones de recubrimiento pueden endurecerse mediante curado. Las técnicas de curado no están especialmente limitadas y pueden incluir técnicas que exponen las composiciones a aceleradores de polimerización. Dichas técnicas pueden incluir la exposición a energía radiante (radiación) como la radiación visible, la radiación UV, la radiación LED o la exposición a la radiación del haz de electrones. Dichas técnicas pueden incluir exposición al calor y exposición a productos químicos, tales como agentes reticulantes, conducción térmica, radiación térmica, aminas, peróxidos y sus combinaciones. El período de tiempo de exposición no está especialmente limitado, siempre que el periodo de tiempo sea eficaz para endurecer (es decir, curar) las composiciones de recubrimiento.

En algunos casos, puede ser deseable usar técnicas de doble curado dirigidas a combinaciones de las técnicas de curado mencionadas anteriormente. Mientras que los grupos acrilato se pueden polimerizar a través de las técnicas anteriores, los grupos hidroxilo en las composiciones de recubrimiento también pueden reaccionar con -OH reactivos externos tales como isocianatos, aminas, anhídridos o ácidos. Las reacciones con grupos -OH externos pueden iniciarse en primer lugar, seguidas de polimerización de acrilato o viceversa. Al endurecerse, las composiciones de recubrimiento se solidifican, de modo que no se necesita un recubrimiento superior porque las composiciones de recubrimiento son capaces de lograr niveles deseables de estética (como un acabado liso y brillante) y niveles deseables de durabilidad con respecto a la exposición rutinaria al impacto mecánico, abrasión, inmersión en agua, etc. Sin embargo, si se desea, se puede aplicar una capa superior a las uñas. Si se desea también, se pueden aplicar múltiples capas de las composiciones de recubrimiento, con curado posterior después de cada aplicación de recubrimiento.

En las realizaciones y una vez que una capa de las composiciones de recubrimiento descritas en la presente memoria se ha aplicado a la uña, la capa puede exponerse a energía radiante (p. ej., luz UV, luz visible y/o luz LED) durante un tiempo eficaz para producir reticulación de al menos un oligómero de (met)acrilato de uretano y al menos un (met)acrilato cicloalifático para endurecer la composición aplicada. La intensidad y la longitud de onda de la radiación pueden ajustarse según se desee para lograr el grado deseado de endurecimiento. Los plazos para la exposición a la energía radiante para producir suficiente reticulación no están particularmente limitados y pueden ser de al menos aproximadamente 2 minutos o al menos aproximadamente 5 minutos o al menos aproximadamente 10 minutos o al menos aproximadamente 15 minutos o al menos aproximadamente 20 minutos.

Por consiguiente, un método para usar las composiciones de recubrimiento descritas en la presente memoria puede comprender aplicar la composición de recubrimiento a las uñas, seguido de endurecimiento (curado) de la composición sobre las uñas por curado o secado. Opcionalmente, puede realizarse la limpieza de las uñas antes de la aplicación de las composiciones de recubrimiento sobre las mismas.

Una vez endurecidas, algunas realizaciones de las composiciones de recubrimiento descritas en la presente memoria pueden extraerse fácilmente de la uña exponiendo la composición de recubrimiento a un disolvente orgánico tal como acetona. Otros disolventes para la eliminación pueden ser acetato de butilo, alcohol isopropílico, etanol, acetato de etilo, acetato de metilo, metil etil cetona y mezclas de los mismos. Dicha exposición puede hacerse remojando la uña recubierta en el disolvente orgánico. Preferiblemente, las composiciones de recubrimiento curadas están adaptadas para extraerse de la uña sumergiendo la uña recubierta en disolvente orgánico durante menos de 10 minutos o menos de 5 minutos o menos de 3 minutos o menos de 1 minuto. Preferiblemente, las composiciones de recubrimiento descritas en la presente memoria están adaptadas para extraerse de la uña sumergiéndolas solo en un disolvente orgánico y sin necesidad de ningún otro tipo de tratamiento de eliminación, tal como un tratamiento mecánico.

Sin desear limitarse a ninguna teoría, se cree que las composiciones de recubrimiento descritas en la presente memoria pueden evitar los inconvenientes asociados a las composiciones de recubrimiento conocidas debido a una serie de factores que pueden estar presentes individualmente o en cualquier combinación de composiciones de recubrimiento según esta descripción, incluidos:

- oligómeros de met(acrilato) de uretano de alto peso molecular comprendidos en el intervalo de aproximadamente 2.000 g/mol – 50.000 g/mol; b) menor promedio en funcionalidad numérica de los oligómeros de metileno (acrilato) de uretano comprendido en el intervalo de aproximadamente 1,1, preferiblemente de 1,2 a aproximadamente 2, lo que significa menos de 2;
- índice de hidroxilo medio en los oligómeros de met(acrilato) de uretano está comprendido en el intervalo de aproximadamente 0,01 mg de KOH/g a aproximadamente 100 mg de KOH/g;
- las composiciones de recubrimiento que comprenden el mínimo, si lo hay, disolvente no reactivo y que comprenden el mínimo, si lo hay, polímero no reactivo y soluble en disolvente; y
- después del curado, las capas que tienen dos temperaturas de transición vítreas (Tg), una Tg está comprendida entre -50°C y 0°C, la otra Tg está comprendida entre 60°C y 120°C. Tg se mide por DMA a un ritmo de calentamiento de 3°C/min, en el pico tg delta. Dichas propiedades de las composiciones de recubrimiento en la presente memoria ayudan a aumentar la durabilidad (p. ej., dureza, resistencia al rayado, etc.) de las composiciones de recubrimiento cuando endurecen, lo que elimina la necesidad de una sobrecapa. Dichas propiedades también incluyen el aumento de la adherencia a las uñas, lo que elimina la necesidad de una capa inferior. Por lo tanto, las composiciones de recubrimiento descritas en la presente memoria pueden conducir a la eliminación de la necesidad de recubrimientos de varias capas (p. ej., de recubrimientos de tres capas) debido a que una capa conduce al rendimiento y estética deseados.

Se cree que, con respecto a la retirada de las composiciones de recubrimiento endurecidas descritas en la presente memoria, la baja densidad de reticulación (debido a la baja funcionalidad) tras el curado entre al menos un oligómero de (met)acrilato de uretano y al menos un (met)acrilato cicloalifático permite que el disolvente orgánico penetre más fácilmente y más profundamente en la composición de recubrimiento endurecida, lo que conduce a períodos de

tiempo significativamente más cortos para la eliminación completa de la composición de recubrimiento. En la presente memoria, la densidad de reticulación puede describirse como el número de segmentos de cadena (entre reticulaciones) por unidad de volumen. También se cree que los recubrimientos curados tienen dos fases, la fase blanda con una Tg comprendida entre -50°C y 0°C ofrece una buena adherencia en las uñas y la fase dura con una Tg comprendida entre 60°C y 120°C ofrece durabilidad, conserva la dureza, resistencia a las manchas y resistencia al rayado de las composiciones de recubrimiento curadas evitando al mismo tiempo la pegajosidad de las mismas. La Tg se mide por DMA como ya se ha descrito anteriormente.

En realizaciones, la composición de recubrimiento comprende menos del 5% en peso de disolvente no reactivo y/o polímero soluble en disolvente no reactivo o menos del 3% en peso de disolvente no reactivo y/o polímero soluble en disolvente no reactivo o menos del 1% en peso de disolvente no reactivo y/o polímero soluble en disolvente no reactivo o menos del 0,5% en peso de disolvente no reactivo y/o polímero soluble en disolvente no reactivo. Preferiblemente, las composiciones de recubrimiento no comprenden ningún disolvente no reactivo y no comprenden ningún polímero no reactivo y soluble en disolvente. Los polímeros solubles en disolventes no reactivos pueden ser formadores de película tales como éster de celulosa incluidos acetato de celulosa, butirato acetato de celulosa y etilcelulosa, poliésteres, poliuretanos, resinas alquídicas y resinas de polivinilo tales como acetato de polivinilo, cloruro de polivinilo, butirato de polivinilo, copolímeros (met)acrílicos y vinílicos tales como copolímeros de estireno/butadieno, copolímeros de acrilato/acetato de vinilo, copolímeros de acrilonitrilo/butadieno, copolímeros de etileno/acetato de vinilo, copolímero de metacrilato-ácido polimetacrílico (PMMA-PMAA). Los disolventes no reactivos pueden ser cetonas como acetona o metil etil cetona, acetatos de alquilo como acetato de etilo o acetato de butilo, alcoholes como alcohol isopropílico y etanol; alcanos como hexano, alquenos como tolueno y mezclas de los mismos. Las cantidades en % p/p de todos los componentes de dicha composición de recubrimiento se seleccionan de modo que la suma de todos los componentes de la composición, incluidos a) + b) y opcional c) o d) y otros componentes posibles definidos anteriormente, es 100%.

Ejemplos

25 Ejemplo 1

Oligómero 1

Los componentes y las cantidades respectivas usadas en el oligómero 1 se muestran en la tabla 1.

Tabla 1

Componente	Cantidad
3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexil isocianato	55,58 gramos
Trifenilfosfito	0,38 gramos
2,6-bis(1,1-dimetiletil)-4-metilfenol	0,38 gramos
Octoato de bismuto	0,19 gramos
2-hidroxiethyl acrilato	11,61 gramos
Isobornil acrilato	61,0 gramos
Etilenglicol-butilenglicol-adipato diol	277,27 gramos

30 La relación molar OH/NCO en este ejemplo fue de 1,05. En primer lugar, 55,58 gramos de 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexil isocianato, 0,38 gramos de trifenilfosfito (inhibidor), 0,38 gramos de 2,6-bis(1,1-dimetiletil)-4-metilfenol (BHT; inhibidor), 61,0 gramos de isobornil acrilato, 11,61 gramos de 2-hidroxiethyl acrilato y 277,27 gramos de etilenglicol-butilenglicol-adipato diol bajo el nombre comercial Piothane® 46-1300 EBA (Mn de 1300 y con una relación molar de EG/BG: 4/6) suministrado por Panolam Surface Systems, se cargaron en un matraz de reacción de 1 l equipado con un agitador, embudo de adición de líquido, termómetro y tubo de entrada de gas. Esta mezcla se calentó a 40°C en agitación y se roció con aire seco. A continuación, se cargaron 0,19 gramos de octoato de bismuto (catalizador). Después del proceso exotérmico, el reactor se calentó a 85°C. La reacción se mantuvo a 85°C durante al menos 3 horas, hasta que el nivel de NCO% fue igual o inferior al 0,06%. El calentador y la agitación estaban apagados. Una vez que la temperatura del reactor se enfrió a 60°C, el producto se vertió en un recipiente y se realizó una prueba de las propiedades finales. El oligómero se recupera incluido el isobornil acrilato como diluyente. El isobornil acrilato en el oligómero recuperado es aproximadamente del 15% en peso.

Propiedades del oligómero 1 del ejemplo 1

El producto resultante era un líquido transparente con una viscosidad de 23.700 cP (mPa.s) a 60°C (medida con un viscosímetro Brookfield).

El peso molecular y la polidispersidad del ejemplo 1 se determinaron por cromatografía de penetración en gel (GPC) convencional. Una pequeña muestra se disolvió en tetrahidrofurano (THF) y se inyectó en un cromatógrafo de líquidos (Agilent 1100 Series) equipado con columnas HP PLGel® GPC (5 µm, 100A, 250 x 4,6 mm; 3 µm MiniMix-E, 250 x 4,6 mm y 5 µm MiniMix-D, 250 x 4,6 mm). Los componentes de la muestra se separaron en las columnas GPC en función de sus tamaños moleculares en solución. Los componentes fueron detectados por un detector de índice de refracción Hewlett-Packard 1047A® y fueron registrados por los programas informáticos Agilent HPLC Chemstation® y GPC de Polymer Laboratories. Se usaron patrones de poliestireno de peso molecular conocido y dispersidad estrecha para generar una curva de calibración. Los resultados de estas pruebas se dan en la tabla 2 a continuación.

Tabla 2. Características del oligómero 1 (sin diluyente)

Producto	Funcionalidad teórica	Índice de OH experimental (mg/KOH/g)	Mn (GPC)	Mw (GPC)	Unidades repetitivas, n	Mn equivalente por acrilato
Oligómero 1	1,6	8,76	7.092	16.669	4	4433

El índice de OH del oligómero 1 del ejemplo 1 (con 15% de isobornil acrilato de diluyente) se determinó con el Radiometer TitraLab® TM865 Autotitrator. Se disolvió una muestra de 4-5 gramos en 25 ml de tetrahidrofurano (THF), luego se añadieron volumétricamente 25 ml de reactivo de isocianato de p-toluenosulfonilo (TSI) y se agitó durante 10 minutos. La muestra se valoró a continuación con hidróxido de tetrabutilamonio de 0,25 M de concentración. Los resultados fueron expresados en mg KOH/g por el autovalorador. Se descubrió que el oligómero 1 (con diluyente) tenía un índice de OH de 7,45 mg de KOH/g. Por lo tanto, el índice OH del oligómero 1 sin diluyente tiene un índice de OH de 8,76 mg de KOH/g.

Tabla 3. Composición de recubrimiento curable probada del ejemplo 1

Oligómero 1 (incluido 15% de isobornil acrilato como diluyente b)	50% en peso
Diacrilato de dimetanol y triclododecano (diluyente b)	25% en peso
3,3,5-trimetilciclohexil acrilato	20% en peso
1-hidroxi-ciclohexil-fenil-cetona, fotoiniciador	5% en peso

Ejemplo 2

Tabla 4. Composición de recubrimiento curable probada del ejemplo 2

Oligómero 1 (incluido 15% de isobornil acrilato como diluyente b)	47,3% en peso
Producto de reacción de trimetilol propano dialil éter e isoforona diisocianato (compuesto alílico)	5,0% en peso
Triclododecano dimetanol diacrilato	23,7% en peso
3,3,5-trimeticiclohexil acrilato	18,9% en peso
Solución de cobalto al 6%	0,1%
1-hidroxi-ciclohexil-fenil-cetona, fotoiniciador	5% en peso

Ejemplo 3

Se utiliza un nuevo oligómero, el oligómero 2, para la composición de recubrimiento del ejemplo 3.

Los componentes y las cantidades respectivas usadas para el oligómero 2 en el ejemplo 3 se muestran en la Tabla 5 a continuación.

Tabla 5

Componente	Cantidad
3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexil isocianato	51,13 gramos
Trifenilfosfito	0,48 gramos
2,6-bis(1,1-dimetiletil)-4-metilfenol	0,48 gramos
Octoato de bismuto	0,24 gramos
2-hidroxietil acrilato	13,35 gramos
Isobornil acrilato	79,5 gramos
Copolímero de ϵ -caprolactona-lactida neopentil glicol éster diol	368,00 gramos

5 La relación molar OH/NCO en este ejemplo fue de 1,05. En primer lugar, 51,13 gramos de 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexil isocianato, 0,48 gramos de trifenilfosfito (inhibidor), 0,48 gramos de 2,6-bis(1,1-dimetiletil)-4-metilfenol (BHT; inhibidor), 79,5 gramos de isobornil acrilato, 13,35 gramos de 2-hidroxietil acrilato y 368,00 gramos de copolímero de ϵ -caprolactona-lactida neopentil glicol éster diol (relación molar 75/25 y Mn: 2.000) con el nombre comercial CAPA 8025D suministrado por PERSTORP Company se cargaron en un matraz de reacción de 1 l equipado con un agitador, embudo de adición de líquido, termómetro y tubo de entrada de gas. Esta mezcla se calentó a 40°C en agitación y se roció con aire seco. A continuación, se cargaron 0,24 gramos de octoato de bismuto (catalizador). Después del proceso exotérmico, el reactor se calentó a 85°C. La reacción se mantuvo a 85°C durante 10 al menos 3 horas, hasta que la concentración de NCO% fue igual o inferior al 0,06%. El calentador y la agitación estaban apagados. Una vez que la temperatura del reactor se enfrió a 60°C, el producto se vertió en un recipiente y se realizó una prueba de las propiedades finales. El oligómero se recupera incluido isobornil acrilato como diluyente (b). El isobornil acrilato en el oligómero 2 recuperado es aproximadamente 15,5% en peso.

15 Propiedades del oligómero 2 del ejemplo 3

El producto resultante (oligómero 2 que incluye isobornil acrilato) era un líquido transparente que tenía una viscosidad de 35.540 cP (mPa.s) a 60°C medida por un viscosímetro Brookfield.

20 El peso molecular y la polidispersidad del oligómero 2 del ejemplo 3 se determinaron por cromatografía de penetración en gel (GPC) convencional como se describe anteriormente para el ejemplo 1. Los resultados de estas pruebas se dan en la tabla 6 a continuación.

Tabla 6. Características del oligómero 2 (sin diluyente) del Ejemplo 3

Producto	Funcionalidad teórica	Índice de OH experimental (mg/KOH/g)	Mn (GPC)	Mw (GPC)	Unidades repetitivas, n	Mn equivalente por acrilato
Oligómero 2	1,67	6,4	10.052	20.542	3	6.019

25 El índice de OH del ejemplo se determinó por Radiometer TitrLab® TM865 Autotitrator. Se descubrió que el oligómero 2 (incluido el diluyente de isobornil acrilato al 15,5%) tenía un índice de OH de 5,4 mg de KOH/g. Por lo tanto, el oligómero 2 sin diluyente tiene un valor OH de 6,4 mg de KOH/g.

Tabla 7. Composición de recubrimiento curable probada con oligómero 2 del ejemplo 3

Oligómero 2 (incluido isobornil acrilato al 15,5% como diluyente b)	50% en peso
Triciclodecano dimetanol diacrilato	25% en peso
3,3,5-trimetilciclohexil acrilato	20% en peso
1-hidroxiciclohexil-fenil-cetona, fotoiniciador	5% en peso

Condiciones de curado, métodos de prueba para composiciones de recubrimiento curadas y rendimientos

ES 2 779 410 T3

Las composiciones de recubrimiento se prepararon, aplicaron y curaron en un sistema de curado UV con cinta transportadora a una velocidad de 6,096 metros por minuto (20 pies por minuto). La energía de curado es de aproximadamente 1 mJ/cm². La exposición a la luz UV es de aproximadamente 3 segundos.

- 5 Los métodos de prueba para determinar las propiedades de los ejemplos y ejemplos comparativos se basan en métodos de prueba de recubrimiento normal. Las durezas del lápiz se determinan siguiendo el protocolo ASTM D3363-05 titulado "Métodos de prueba normalizados para la dureza de la película por la prueba del lápiz". Los niveles de brillo se determinan siguiendo el protocolo ASTM D523-08 titulado "Método de prueba normalizado para brillo especular". Los brillos se miden utilizando un medidor de brillo micro-TRI de BYK. El brillo inicial de los recubrimientos curados indica el brillo y el lustre de los recubrimientos para uñas. La unidad de brillo mayor indica el mejor aspecto brillante. Las flexibilidades se determinan con un Conical Mandrel Tester siguiendo el protocolo ASTM D522 titulado "Métodos de prueba normalizados para la prueba de curvatura de mandril del recubrimiento orgánico adherido". La distancia desde el extremo más alejado de la grieta hasta el extremo más cercano indica la flexibilidad. La distancia de la grieta más corta indica la mejor flexibilidad. Si no hay grietas durante la prueba, la distancia puede marcarse como cero. El color se comprueba con el colorímetro portátil BYK Gardner Color-Guide 45/0 (6807). La claridad, L^* , representa el negro más oscuro a $L^* = 0$ y el blanco más brillante a $L^* = 100$. Los canales de color, a^* y b^* , representarán verdaderos valores de gris neutro a $a^* = 0$ y $b^* = 0$. Los colores opuestos rojo/verde se representan a lo largo del eje a^* , con verde en valores a^* negativos y rojo en valores a^* positivos. Los colores opuestos amarillo/azul se representan a lo largo del eje b^* , con azul en valores b^* negativos y amarillo en valores b^* positivos.
- 10
- 15
- 20 Los tiempos de remojo se determinan sumergiendo el portaobjetos de vidrio con recubrimientos curados en acetona y comprobando el recubrimiento cada cinco minutos y registrando cuánto porcentaje de recubrimiento se elimina con acetona. La adherencia se determina haciendo un corte en X a través del recubrimiento hasta la uña artificial, aplicando cinta sensible a la presión sobre el corte en X y quitando la cinta. La adherencia se evalúa cualitativamente en la escala de 0 a 4, donde 0 significa que se eliminan cuatro cuadrantes del recubrimiento, mientras que 4 significa que no se elimina ninguno de los cuatro cuadrantes del recubrimiento. La durabilidad se determina evaluando a simple vista la integridad del recubrimiento después de remojar en vinagre, zumo de limón, detergente o jabón de manos durante un período de tiempo predeterminado.
- 25

La Tabla 8 a continuación enumera las propiedades para las composiciones de recubrimiento de los Ejemplos 1 a 3.

Tabla 8. Propiedades de las composiciones de recubrimiento curadas de los ejemplos 1 -3 (invención)

	Ejemplo	Ejemplo	Ejemplo
	1	2	3
Dureza del lápiz	F	F	F
Brillo			
Valores iniciales de brillo			
20°	109	111	110
60°	118	126	120
85°	94,7	90,2	97,7
Flexibilidad (in)			
0 = sin agrietamiento	0	0	0
Cambio de color (60°C estufa)			
Inicial			
L^*	92,11	90,2	91,39
a^*	-1,47	-2,48	-1,59
b^*	5,79	9,08	6,34
Después de 2 días			
L^*	92,05	90,5	91,59

a*	-1,71	-1,85	-1,78
b*	6,95	7,64	7,48
Después de 4 días			
L*	91,92	90,5	91,63
a*	-1,67	-1,73	-1,78
b*	7,07	7,67	7,64
Remojado			
Tras 5 minutos en acetona	100% pérdida	100% pérdida	100% pérdida
Adherencia en uñas artificiales	4	4	4
Durabilidad, después de remojar 4 días en			
Vinagre	0% pérdida	0% pérdida	0% pérdida
Jugo de Limón	0% pérdida	0% pérdida	0% pérdida
Detergente	0% pérdida	0% pérdida	0% pérdida
Jabón de manos	0% pérdida	0% pérdida	0% pérdida

5 Como puede apreciarse, los ejemplos muestran poco cambio de color inicialmente, después de 2 días y después de 4 días; muestran facilidad para quitar con acetona y se quitan por completo de una uña en 5 minutos o menos. Los ejemplos también se adhieren bien a las uñas artificiales y son muy duraderos, como lo demuestra la nula pérdida de recubrimiento después de 4 días de remojo en vinagre, zumo de limón, detergente y jabón de manos. Los ejemplos son muy flexibles y no se observan grietas. Los ejemplos demuestran buena resistencia al rayado. Los ejemplos muestran la escala "F" de dureza del lápiz y los ejemplos son todos de mucho brillo.

Ejemplos comparativos

10 El ejemplo 4 es un ejemplo comparativo. Se utiliza un nuevo oligómero, el oligómero 3, para la composición de recubrimiento de dicho ejemplo 4 como ejemplo comparativo.

Los componentes y las cantidades respectivas usadas para el oligómero 3 en el ejemplo 4 como ejemplo comparativo se muestran en la tabla 9 a continuación.

Tabla 9. Componentes y proporciones para el oligómero 3

Componente	Cantidad
3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexil isocianato	100,2 gramos
Tiodietilen bis[3- [3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil]propionato]	0,46 gramos
2-hidroxietil acrilato	54,6 gramos
Octoato de bismuto	0,15 gramos
Etilenglicol adipato diol	144,6 gramos

15 En primer lugar, en un matraz de reacción de 1 litro equipado con un agitador, embudo de adición de líquido, termómetro y tubo de entrada de gas se cargaron 100,2 gramos de 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexil isocianato, 0,46 gramos de tiodietilen bis[3- [3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil]propionato] (inhibidor), 54,6 gramos de 2-hidroxietil acrilato y 144,6 gramos de etilenglicol adipato diol (Mn: 650). Esta mezcla se calentó a 40°C en agitación y rociado con aire seco. A continuación, se cargaron 0,15 gramos de octoato de bismuto (catalizador). Después del

proceso exotérmico, el reactor se calentó a 85°C. La reacción se mantuvo a 85°C durante al menos 3 horas, hasta que la concentración de NCO% fue igual o inferior al 0,06%. El calentador y la agitación estaban apagados. Una vez que la temperatura del reactor se enfrió a 60°C, El producto se vertió en un recipiente y se realizaron pruebas de las propiedades finales. No hay diluyente monómero en el oligómero 3.

5 La Tabla 10 a continuación proporciona características estructurales para el oligómero 3 (p. ej., oligómero de acrilato de uretano) del ejemplo 4 (comparativo). El oligómero es un acrilato de uretano difuncional sin grupos OH libres en la cadena principal. La composición de recubrimiento del ejemplo 4 como ejemplo comparativo incluye cantidades similares (p. ej., % en peso) de oligómeros, metacrilatos cicloalifáticos y fotoiniciadores como en los ejemplos 1 - 3. Sin embargo, Algunas características del Ejemplo comparativo 4 son diferentes a las de los Ejemplos 1^a 3.

10 Tabla 10. Características estructurales del oligómero 3 del ejemplo 4 como ejemplo comparativo

Producto	Funcionalidad teórica	Mn GPC	Mw GPC	n	Mn equivalente por acrilato
Oligómero 3	2	2.644	3.634	1	1.322

El oligómero 3 tiene un promedio teórico en funcionalidad numérica de 2, un peso molecular promedio en peso (GPC Mw) de 3.600 g/mol, un peso molecular promedio en número (GPC Mn) de aproximadamente 2.600 g/mol y un peso molecular equivalente por acrilato de aproximadamente 1.300.

15 La tabla 11 a continuación enumera los ingredientes y sus valores en % en peso (%p) para la composición de recubrimiento del ejemplo 4 como ejemplo comparativo. El oligómero 3 (p. ej., acrilato de uretano sin diluyente) está contenido en un % en peso de aproximadamente 42,5%. Los metacrilatos cicloalifáticos como se definen según el diluyente b), incluidos el, triciclodecano-dimetanol diacrilato y 3,3,5-trimetilciclohexil acrilato están contenidos en un % en peso de aproximadamente 52,5%. El fotoiniciador está contenido en un% en peso de aproximadamente 5%.

20 Tabla 11. Ingredientes de la composición de recubrimiento del ejemplo 4 como ejemplo comparativo

Oligómero 3 (sin diluyente)	42,5% p
Isobornil acrilato	7,5% p
Triciclodecano-dimetanol diacrilato	25% p
3,3,5-trimetilciclohexilo	20% p
Fotoiniciador	5% p

25 La tabla 12 a continuación enumera las propiedades para la composición de recubrimiento curada del ejemplo 4, como un ejemplo comparativo (fuera del recubrimiento de la presente invención), con respecto a la facilidad de extraer en acetona. Como puede observarse, el recubrimiento curado del ejemplo 4 (comparativo) muestra poca facilidad de extraer en acetona durante 5 minutos o menos y no se elimina completamente hasta 15 minutos.

Tabla 12. Propiedades de remojo de la composición de recubrimiento curada del ejemplo 4, como ejemplo comparativo

Remojar, una vez se ha remojado en acetona durante	Ejemplo 4
5 minutos	0%
15 minutos	100%

30 Además, los productos comerciales industriales habituales Gelcolor suministrados por Coty Inc. y Gelish suministrados por Hand & Nail Harmony se utilizan en comparación con los ejemplos 1-4. La tabla 13 a continuación enumera la dureza y el brillo de los recubrimientos superiores Gelcolor y Gelish.

Tabla 13. Propiedades de OPI y de los de los recubrimientos superiores Gelish para uñas

	Recubrimiento superior Gelcolor para uñas	Recubrimiento superior Gelish para uñas
Dureza del lápiz	F	F
Brillo		
Valores de brillo		
20°	71,7	63,8
60°	108	104
85°	93,1	95,7

Como se puede observar, los recubrimientos superiores para uñas Gelcolor y Gelish, aunque son convenientemente duros, no funcionan tan bien como en los ejemplos 1-3 con respecto al brillo.

- 5 La Tabla 14 a continuación enumera las propiedades de los recubrimientos Gelcolor y Gelish (como se usan con los recubrimientos base, color y/o superior) con respecto a la facilidad de eliminación en acetona. Como se puede ver, los recubrimientos Gelcolor y Gelish muestran poca facilidad de eliminación en acetona durante 5 minutos o menos y no se eliminan por completo hasta 30 minutos.

Tabla 14. Propiedades de remojo de los recubrimientos Gelcolor y Gelish

	OPI, capa base Gelcolor, capa de color y capa superior	Capa base Gelish y capa superior
Remojar, una vez se ha remojado en acetona durante	F	F
5 minutos	15%	5%
15 minutos	80%	80%
30 minutos	100%	100%
Adherencia en uñas artificiales	4	4

- 10 En comparación con los productos de remojo OPI habituales de la industria (que generalmente incluyen una capa base, una capa de color y tres capas de recubrimiento superior) y los productos de remojo Gelish (que generalmente incluyen una capa base y dos capas de recubrimiento superior), las propiedades de remojo de los ejemplos 1 a 3 (invención) fueron mucho más cortas para la eliminación completa.

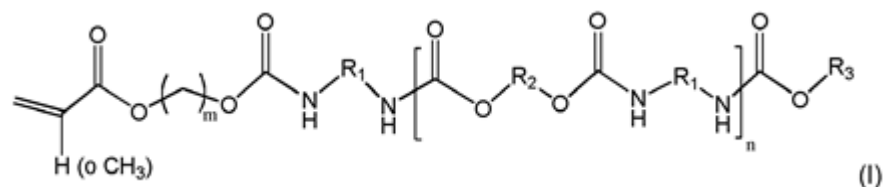
- 15 Las composiciones de recubrimiento de los ejemplos 1 a 3 (invención) tienen una viscosidad de 2.000 cps a 9.000 cP (mPa.s) a temperatura ambiente. Son aplicables a las uñas artificiales con pincel. Después de curar bajo una lámpara LED Gelish o una lámpara UV CND, el recubrimiento aplicado tiene un brillo muy alto. Después de limpiar la superficie con isopropanol al 99% en peso, el recubrimiento sigue teniendo mucho brillo. Después de una sesión bajo la luz a temperatura ambiente, el recubrimiento se vuelve cada vez más brillante.

- 20 Cuando se emplea la palabra "aproximadamente" en la presente memoria en relación con un valor numérico, se pretende que el valor numérico asociado incluya una tolerancia de $\pm 10\%$ alrededor del valor numérico establecido. Además, cuando se hace referencia a porcentajes en esta memoria, se pretende que esos porcentajes estén expresados en peso, es decir, porcentajes en peso.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de recubrimiento que comprende:

a) al menos un oligómero de (met)acrilato de uretano de fórmula (I)



5

en donde $2 \leq n \leq 20$ y $2 \leq m \leq 4$;

siendo R_1 un radical diisocianato seleccionado del grupo que consiste en alquileo, cicloalquileo, arileno, arilquileo y sus combinaciones;

10 siendo R_2 un radical diol seleccionado del grupo que consiste en alquilenos, cicloalquilenos y arilalquilenos y sus combinaciones;

R_3 comprende un resto de $-R_4-OH$ que tiene un índice de OH libre medio de aproximadamente 0,01 mg de KOH/g a aproximadamente 100 mg de KOH/g y R_3 comprende un resto de $-R_5-$ (met)acrilato;

15 siendo R_4 y R_5 un radical bivalente seleccionado del grupo que consiste en alquilenos, cicloalquilenos y arilalquilenos, siendo R_4 y R_5 idénticos o diferentes entre sí; y

en donde al menos un oligómero de (met)acrilato de uretano tiene un peso molecular promedio en número M_n medido por GPC de aproximadamente 2.000 g/mol a aproximadamente 50.000 g/mol;

b) al menos un (met)acrilato cicloalifático; y

20 c) opcionalmente, al menos un compuesto alílico de monómeros alílicos y/u oligómeros que llevan al menos un grupo alílico,

d) opcionalmente, al menos un componente seleccionado del grupo de aditivos que consiste en un activador de adherencia, un compuesto de tiol, un fotoiniciador, un pigmento, un colorante, un plastificante y sus combinaciones.

25 2. La composición de recubrimiento de la reivindicación 1, en donde dicha composición es curable.

3. La composición de recubrimiento de la reivindicación 1 o 2, en donde la composición de recubrimiento comprende menos del 1% en peso de disolvente no reactivo y menos del 1% en peso de polímero no reactivo, soluble en disolvente.

30 4. La composición de recubrimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la composición de recubrimiento comprende un activador de adherencia que incluye uno o más grupos funcionales seleccionados del grupo que consiste en grupos hidroxilo, ácidos carboxílicos, ácidos fosfóricos y sus combinaciones.

35 5. La composición de recubrimiento de la reivindicación 4, en donde el activador de adherencia se selecciona del grupo que consiste en hidroxietil (met)acrilato, hidroxipropil (met)acrilatos, dianhídrido piromelítico dialquil(met)acrilato, ácido ftálico monoalquil(met)acrilatos, ácido succínico monoalquil(met)acrilatos, (met)acrilatos funcionales de ácido fosfórico o éster fosfórico y (met)acrilatos funcionales de ácido carboxílico y sus combinaciones.

6. La composición de recubrimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde dicha composición comprende además un compuesto alílico c) que lleva al menos un grupo alílico y opcionalmente un catalizador de iones metálicos.

40 7. La composición de recubrimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6, en donde la composición de recubrimiento comprende un fotoiniciador seleccionado del grupo que consiste en α -hidroxicetonas, fenilgloxilatos, bencildimetilcetales, α -aminocetonas, mono-acilfosfinas, bis-acilfosfinas, óxidos de fosfina y metalocenos y sus combinaciones.

8. La composición de recubrimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el (met)acrilato cicloalifático b) comprende un monómero de (met)acrilato que lleva al menos un grupo mono, bi o tricíclico.

9. La composición de recubrimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el (met)acrilato cicloalifático b) se selecciona del grupo que consiste en 3,3,5-trimetilciclohexil acrilato, triclododecano dimetanol (met)acrilato, isobornil (met)acrilato (alcoxilado), isoforil (met)acrilato (alcoxilado), trimetilolpropano (met)acrilato formal cíclico(alcoxilado), tertibutildiclohexil (met)acrilato (alcoxilado), tetrahidrofurfuril (met)acrilato (alcoxilado), dicitopentadieno (alcoxilado) (met)acrilato (alcoxilado), triclododecano dimetanol (met)acrilato (alcoxilado), ciclohexano dimetanol (met)acrilato (alcoxilado), (di)ciclopentil (met)acrilato (alcoxilado), ciclohexil (met)acrilato (alcoxilado), norbornil (met)acrilato (alcoxilado), (met)acrilato (alcoxilado) a base de resina (éster de hidroxialquil (met)acrilato con ácido abiético) y sus combinaciones.

10. La composición de recubrimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el (met)acrilato cicloalifático b) está presente del 20% a aproximadamente el 80% en peso.

11. La composición de recubrimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde el recubrimiento curado tiene dos fases, una fase blanda que tiene una Tg comprendida entre -50°C y 0°C y una fase dura que tiene una Tg comprendida entre 60°C y 120°C.

12. La composición de recubrimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde al menos un oligómero a) de (met)acrilato de uretano tiene un peso molecular Mn de aproximadamente 3.000 g/mol a aproximadamente 25.000 g/mol.

13. La composición de recubrimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde $3 \leq n \leq 10$.

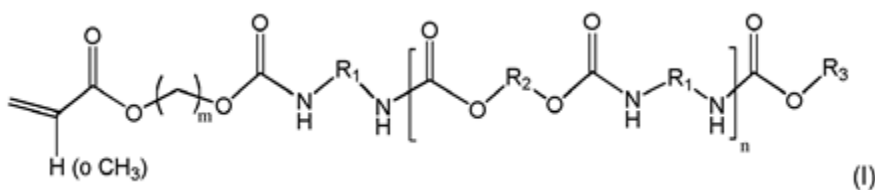
14. La composición de recubrimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en donde el índice de OH libre medio para el oligómero a) es de aproximadamente 2 mg de KOH/g a aproximadamente 50 mg de KOH/g.

15. La composición de recubrimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en donde al menos un oligómero a) de (met)acrilato de uretano procede de poliéteres, poliésteres, polibutadieno hidrogenado, policarbonatos y/o policaprolactonas.

16. La composición de recubrimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en donde al menos un oligómero a) de (met)acrilato de uretano tiene una funcionalidad numérica media de aproximadamente 1,1 a aproximadamente 1,9 (met)acrilatos.

17. Una composición de recubrimiento que comprende:

a) al menos un oligómero de (met)acrilato de uretano de fórmula (I)



en donde $2 \leq n \leq 20$ y $2 \leq m \leq 4$;

siendo R₁ un radical diisocianato seleccionado del grupo que consiste en alquileno, cicloalquileno, arileno, arilquileno y sus combinaciones;

siendo R₂ un radical diol seleccionado del grupo que consiste en alquilenos, cicloalquilenos y arilalquilenos y sus combinaciones;

R₃ comprende un resto de -R₄-OH que tiene un índice de OH libre medio de aproximadamente 0,01 mg de KOH/g a aproximadamente 100 mg de KOH/g y R₃ comprende un resto de -R₅-(met)acrilóilo;

siendo R₄ y R₅ un radical bivalente seleccionado del grupo que consiste en alquilenos, cicloalquilenos y arilalquilenos, siendo R₄ y R₅ idénticos o diferentes entre sí; y

en donde al menos un oligómero de (met)acrilato de uretano tiene un peso molecular promedio en número Mn medido por GPC de aproximadamente 2.000 g/mol a aproximadamente 50.000 g/mol;

b) al menos un (met)acrilato cicloalifático; y

c) opcionalmente, al menos un compuesto alílico de monómeros alílicos y/u oligómeros que llevan al menos un grupo alílico,

d) opcionalmente, al menos un componente seleccionado del grupo de aditivos que consiste en un activador de adherencia, un compuesto de tiol, un fotoiniciador, un pigmento, un colorante, un plastificante y sus combinaciones; y

5 en donde la composición de recubrimiento comprende menos del 1% en peso de disolvente no reactivo y menos del 1% en peso de polímero no reactivo soluble en disolvente.

18. La composición de recubrimiento de la reivindicación 17, en donde la composición es curable.

10 19. La composición de recubrimiento de la reivindicación 17 o 18, en donde el recubrimiento después del curado tiene dos fases, una fase blanda que tiene una Tg comprendida entre -50°C y 0°C y una fase dura que tiene una Tg comprendida entre 60°C y 120°C.

20. La composición de recubrimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 19, en donde dicha composición comprende un compuesto alílico c) que lleva al menos un grupo alílico.

15 21. Un método para la utilización de una composición de recubrimiento como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, que comprende:

- aplicar la composición de recubrimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20 a una uña que es de un dedo de la mano y/o una uña de un dedo del pie y
- endurecer (curar) la composición de recubrimiento.

20 22. El método de la reivindicación 21, en donde el endurecimiento (curado) comprende curar la composición de recubrimiento por exposición a energía radiante (radiación), por exposición a radiación de haz de electrones, por exposición al calor, por exposición a productos químicos o una de sus combinaciones.

23. La composición de recubrimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, en donde es adecuada para cosméticos para las uñas.

25 24. La composición de recubrimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, adecuada para recubrimientos para las uñas.

25. Un recubrimiento resultante del curado (endurecimiento) de la composición de recubrimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20.

26. El recubrimiento de la reivindicación 25, en donde es un producto cosmético o un recubrimiento para las uñas.

30 27. Uso de la composición de recubrimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20 para productos cosméticos para las uñas o recubrimientos para las uñas.