(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

COURBEVOIE

(11) **N° de publication :** ***3 143 989***

(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **22 14065**

(51) Int Cl[8] : ***A 61 K 8/42*** *(2023.01), A 61 K 8/43, 8/89, A 61 Q 5/10*

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 21.12.22.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 28.06.24 Bulletin 24/26.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire :** *Se reporter à la fin du présent fascicule*

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

( ) **Demande(s) d'extension :**

(71) **Demandeur(s) :** *L'OREAL Société anonyme* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** FILA Marika, POURILLE Chrystel et LIARD Alexis.

(73) **Titulaire(s) :** L'OREAL Société anonyme.

(74) **Mandataire(s) :** CASALONGA.

(54) Procédé de coloration des cheveux comprenant l'application d'un traitement au plasma froid et d'une composition comprenant un composé (poly)carbodiimide et un agent colorant.

(57) La présente invention porte sur un procédé de coloration des cheveux comprenant :

(i) une étape consistant à traiter par plasma froid à pression atmosphérique (1,013:105 Pa) les cheveux, puis

(ii) une étape consistant à appliquer sur les cheveux au moins une composition de coloration C comprenant :

(1) au moins un composé (poly)carbodiimide choisi parmi les composés de formule (I) suivante:

(I); et

(2) au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges.

FR 3 143 989 - A1

Description

Titre de l'invention : Procédé de coloration des cheveux comprenant l'application d'un traitement au plasma froid et d'une composition comprenant un composé (poly)carbodiimide et un agent colorant

[0001] La présente invention concerne un procédé de coloration des cheveux comprenant l'application d'un traitement au plasma froid, puis l'application sur les cheveux d'une composition de coloration C comprenant un composé (poly)carbodiimide particulier et un agent colorant.

Domaine technique

[0002] Dans le domaine de la coloration des fibres kératiniques capillaires, il est déjà connu de colorer des fibres kératiniques capillaires par différentes techniques à partir de colorants directs ou de pigments pour des colorations non permanentes ou de précurseurs de colorant pour des colorations permanentes.

[0003] Il existe essentiellement trois types de procédé de coloration des cheveux :

[0004] a) la coloration dite permanente qui a pour fonction d'apporter une modification sensible de la couleur naturelle et qui met en œuvre des colorants d'oxydation qui pénètrent dans la fibre du cheveu et forme le colorant par un processus de condensation oxydative ;

[0005] b) la coloration non-permanente, semi-permanente ou directe, qui ne met pas en œuvre le processus de condensation oxydative et résiste à 4 ou 5 shampooings ; consiste à teindre les fibres kératiniques avec des compositions tinctoriales contenant des colorants directs ;

[0006] c) la coloration temporaire qui donne lieu à une modification de la couleur naturelle de la chevelure qui tient d'un shampoing à l'autre et qui sert à embellir ou corriger une nuance déjà obtenue. On peut également l'assimiler à un procédé « de maquillage ».

[0007] Une autre méthode de coloration consiste à utiliser des pigments. En effet, l'utilisation de pigment à la surface des fibres kératiniques permet en général d'obtenir des colorations visibles sur cheveux foncés puisque le pigment en surface masque la couleur naturelle de la fibre. Cependant, les colorations obtenues par ce mode de coloration présentent l'inconvénient d'avoir une faible résistance aux shampoings ainsi qu'aux agents extérieurs tels que le sébum, la transpiration, le brossage et/ou les frottements.

[0008] De plus, les compositions de coloration temporaires du cheveu peuvent conduire à des propriétés cosmétiques qui ne donnent pas entière satisfaction, plus particulièrement des propriétés de conditionnement des cheveux, notamment en termes d'individualisation (c'est-à-dire la facilité de passage des doigts dans la chevelure) et

de souplesse des cheveux.

[0009] Il subsiste donc un besoin de disposer d'un procédé de coloration des cheveux, qui présente l'avantage d'obtenir un gainage coloré homogène sur les cheveux, tout en formant un revêtement rémanent aux shampoings et aux diverses agressions que peuvent subir les cheveux tels que le brossage et/ou les frottements, et qui présente en outre l'avantage d'obtenir de bonnes propriétés cosmétiques, plus particulièrement de bonnes propriétés de conditionnement des cheveux, notamment en termes de facilité de passage des doigts dans la chevelure et de souplesse des cheveux.

[0010] Ainsi, le but de la présente invention est de mettre au point un procédé de coloration des cheveux qui présente l'avantage d'obtenir un gainage coloré homogène et lisse sur les cheveux, tout en formant un revêtement rémanent aux shampoings et aux diverses agressions que peuvent subir les cheveux tels que le brossage et/ou les frottements, et d'obtenir des propriétés cosmétiques améliorées, notamment en termes de facilité de passage des doigts dans la chevelure et de souplesse des cheveux.

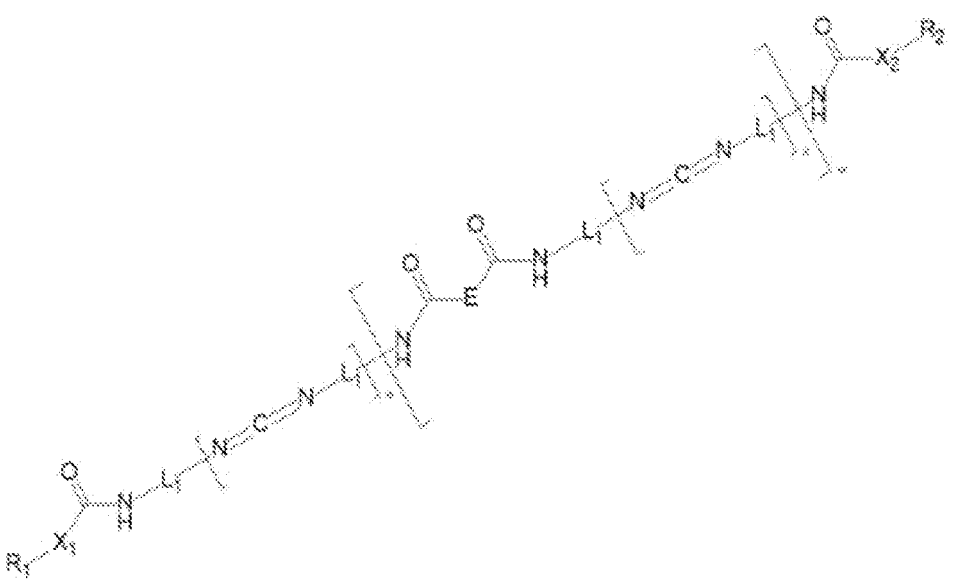
Exposé de l'invention

[0011] La présente invention a donc pour objet un procédé de coloration des cheveux comprenant :

[0012] (i) une étape consistant à traiter par plasma froid à pression atmosphérique ($1{,}013 \cdot 10^5$ Pa) les cheveux, puis

[0013] (ii) une étape consistant à appliquer sur les cheveux au moins une composition de coloration C comprenant :

[0014] (1) au moins un composé (poly)carbodiimide choisi parmi les composés de formule (I) suivante :



(I),

[0015] dans laquelle

[0016] - X_1 et X_2 représentent, indépendamment, un atome d'oxygène O, un atome de soufre

S ou un groupement NH ;

[0017] - R_1 et R_2 représentent indépendamment un radical hydrocarboné éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s) ;

[0018] - n et z désignent un nombre entier allant de 1 à 20, avec $n+z \geq 2$ et w désigne un nombre entier allant de 1 à 3 ;

[0019] - L_1 représente indépendamment un radical hydrocarboné aliphatique divalent en C_1 - C_{18}, un radical cycloalkylène en C_3-C_{15}, un groupement hétérocycloalkylène en C_3-C_{12}, ou un groupement arylène en C_6-C_{14}, et leurs mélanges ;

[0020] - E représente indépendamment un groupement choisi parmi :

[0021] -O-R_3-O-; -S-R_4-S-; -R_5-N(R_6)-R_4-N(R_6)-R_5-,

[0022] dans lequel R_3 et R_4 représentent indépendamment un radical hydrocarboné divalent éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s) ;

[0023] - R_5 représente indépendamment une liaison covalente ou un radical hydrocarboné saturé divalent, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s) ;

[0024] - R_6 représente indépendamment un atome d'hydrogène, ou un radical hydrocarboné éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s) ; et

[0025] (2) au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges.

[0026] Grâce au procédé de coloration des cheveux selon l'invention, on obtient sur les cheveux des gainages colorés permettant d'obtenir une coloration visible sur tous types de cheveux de façon rémanente aux shampoings tout en préservant les qualités physiques des cheveux. Un tel gainage peut être résistant aux agressions extérieures que peuvent subir les cheveux telles que le brushing et la transpiration. Il permet en particulier d'obtenir un dépôt homogène. En outre, le procédé selon l'invention permet d'obtenir des propriétés cosmétiques améliorées, notamment en termes de facilité de passage des doigts dans la chevelure et de souplesse des cheveux.

[0027] L'expression « *au moins un* » signifie un ou plusieurs.

[0028] A moins d'une autre indication, les bornes d'un domaine de valeurs sont comprises dans ce domaine, notamment dans les expressions « compris entre » et « allant de … à … ».

[0029] On entend par *« cheveux individualisés »* des cheveux qui, après application de la composition et séchage, ne sont pas collés (ou sont tous séparés les uns des autres) entre eux et ne forment donc pas des amas de cheveux.

[0030] L'invention n'est pas limitée aux exemples illustrés. Les caractéristiques des différents exemples peuvent notamment se combiner au sein de variantes non illustrées.

[0031] Au sens de la présente invention et, sauf indications contraires,

[0032] - un radical « *alkyle* » désigne un radical linéaire ou ramifié saturé contenant par

exemple de 1 à 20 atomes de carbone ;

[0033] - un radical « *aminoalkyle* » désigne un radical alkyle tel que défini précédemment, ledit radical alkyle comprenant un groupement NH_2 ;

[0034] - un radical « *hydroxyalkyle* » désigne un radical alkyle tel que défini précédemment, ledit radical alkyle comprenant un groupement OH ;

[0035] - un radical « *alkylène* » désigne un groupe hydrocarboné saturé divalent en C_2-C_4, linéaire ou ramifié, tel que méthylène, éthylène, ou propylène ;

[0036] - un radical « *cycloalkyle* » ou « *alicycloalkyle* » désigne un groupe hydrocarboné cyclique saturé mono ou bicyclique, de préférence monocyclique, comprenant de 1 à 3 cycles, de préférence 2 cycles, et comprenant de 3 à 24 atomes de carbone, en particulier comprenant de 3 à 20 atomes de carbone, plus particulièrement de 3 à 13 atomes de carbone, encore plus particulièrement de 3 à 12 atomes de carbone, de préférence entre 5 et 10 atomes de carbone, tel que cyclopropyle, cyclopentyle, cyclohexyle, cycloheptyle, ou norbornyle, en particulier cyclopropyle, cyclopentyle ou un cyclohexyle.étant entendu que le radical cycloalkyle peut être substitué par un ou plusieurs groupes (C_1-C_4)alkyle tel que méthyle, de préférence le radical cycloalkyle est alors un groupe isobornyle,

[0037] - un radical « *cycloalkylène* » désigne un groupe cycloalkyle divalent avec « *cycloalkyle* » tel que défini précédemment, de préférence en C_3-C_{12} ;

[0038] - un radical « *aryle* » est un radical cyclique hydrocarboné insaturé et aromatique, comprenant de 6 à 14 atomes de carbones, de préférence entre 6 et 12 atomes de carbone, mono/ bi/ ou tri/cyclique, fusionné ou non, de préférence le groupe aryle comprend 1 cycle à 6 atomes de carbone tel que phényle, naphthlyle, , anthryl, phenanthryl et biphényle, étant entendu que le radical aryle peut être substitué par un ou plusieurs groupes (C_1-C_4)alkyle tel que méthyle, de préférence tolyle, xylyle, ou méthylnaphthyl, de préférence le groupe aryle représente phényle ;

[0039] - un radical « *arylène* » est un radical aryle divalent avec « *aryle* » tel que défini précédemment de préférence arylène représente phénylène ;

[0040] - un radical « *hétérocyclique* » désigne un radical hydrocarboné mono ou polycyclique, saturé ou insaturé, non aromatique ou aromatique, comprenant un ou plusieurs hétéroatomes de préférence de 1 à 5 atomes choisis parmi O, S ou N, comportant de 3 à 20 chainons de préférence entre 5 et 10 chainons tel que imidazolyl, de pyrrolyl et de furanyl ;

[0041] - un radical « *hétérocycloalkylène* » est un groupement hétérocyclique divalent avec « *hetérocyclique* » tel que défini précédemment ;

[0042] - un radical « *aryloxy* » désigne un radical aryle-oxy avec « *aryle* » tel que défini précédemment ;

[0043] - un radical « *alcoxy* » désigne un radical alkyle-oxy avec « *alkyle* » tel que défini

précédemment ;

[0044] - un radical « *acyloxy* » désigne un radical ester R-C(O)-O- avec R un groupe alkyle tel que défini précédemment ;

[0045] - un groupement « *réactif* » est un groupement susceptible de former une liaison covalente avec un autre groupement, identique ou différent, par réaction chimique.

[0046] Sauf indication contraire, lorsque des composés sont mentionnés dans la présente demande, on entend également leurs isomères optiques, leurs isomères géométriques, leurs tautomères, leurs sels, seuls ou en mélange.

[0047] Par « fibres kératiniques capillaires », on entend les cheveux. En d'autres termes, les expressions « fibres kératiniques capillaires » et « cheveux » sont équivalentes dans la suite de la description.

[0048] Au sens de la présente invention, on entend par « cheveux », les cheveux de la tête. Ce terme ne correspond pas aux poils, aux sourcils, ou aux cils.

Traitement par plasma froid

[0049] Le procédé selon l'invention comprend (i) une étape consistant à traiter par plasma froid à pression atmosphérique ($1{,}013 \cdot 10^5$ Pa) les cheveux.

[0050] Par « plasma froid », on entend un plasma à pression atmosphérique qui n'entraine pas d'échauffement excessif du substrat exposé au plasma, c'est-à-dire un plasma dont la température moyenne reste proche de la température initiale du gaz (température avant le déclanchement du plasma) et/ou proche de la température ambiante. Un « plasma froid » est encore appelé « plasma non thermique » ou « plasma hors-équilibre ».

[0051] L'étape de traitement par plasma froid est de préférence effectuée en déplaçant sur lesdites fibres kératiniques capillaires un générateur de plasma, également appelé dispositif de production de plasma.

[0052] Le plasma froid est de préférence choisi parmi les plasmas de type DBD direct générés par décharges à barrière diélectrique, les plasmas de type FE-DBD générés par décharges à barrière diélectrique à électrodes flottantes, les plasmas jet, les plasmas hybrides, les plasmas needle, les plasmas générés par effet couronne, et les plasmas générés à l'aide d'un générateur piezo-électrique, et plus préférentiellement parmi les plasmas de type DBD direct et les plasmas générés à l'aide d'un générateur piezo-électrique.

[0053] Un dispositif de production de plasma DBD est caractérisé par la présence d'un matériau diélectrique isolant entre le matériau conducteur électrique de l'électrode et le substrat. La présence de ce matériau diélectrique isolant empêche la formation d'un arc électrique lors de la réalisation du champ électrique conduisant au plasma, car sinon, toute l'énergie est dissipée dans l'arc électrique et n'affecte alors qu'une petite portion du gaz occupant l'espace compris entre l'électrode et le substrat. Le matériau di-

électrique isolant, de par sa position entre le matériau conducteur électrique de l'électrode et le substrat, va, dès l'application de la différence de potentiel entre le matériau conducteur électrique de l'électrode et le substrat, présenter en surface une charge électrique :

[0054] - négative, résultant du dépôt d'électrons, si le matériau diélectrique est associé à l'électrode chargée positivement, ou,

[0055] - positive, résultant du dépôt d'ions positifs, si le matériau diélectrique est associé à l'électrode chargée négativement.

[0056] En raison de cette charge électrique de surface, le matériau diélectrique va diminuer l'intensité du champ électrique initialement créé jusqu'à une valeur provoquant l'extinction du plasma. Le plasma pourra être présent à nouveau lorsqu'une nouvelle décharge pourra se produire, c'est-à-dire après élimination de ces charges adsorbées sur le matériau diélectrique, ce qui est habituellement réalisé par inversion de la polarité entre les électrodes. Le plasma de type DBD n'est alors pas généré en continu mais sous forme de décharges ponctuelles dont la fréquence va dépendre de la fréquence d'une tension alternative appliquée à l'électrode du générateur.

Composé polycarbodiimide

[0057] La composition C employée dans le cadre du procédé selon l'invention comprend (1) au moins un composé (poly)carbodiimide de formule (I) particulière telle qu'indiquée ci-avant.

[0058] La composition peut comprendre au moins deux composés (poly)carbodiimide distincts, présents en mélange dans la composition.

[0059] On entend par « *radical hydrocarboné* » un radical saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié ayant de 1 à 300 atomes de carbone, de préférence de 1 à 250 atomes de carbone, plus préférentiellement de 1 à 200 atomes de carbone. De préférence, le radical hydrocarboné est un radical linéaire et saturé.

[0060] Le radical hydrocarboné peut comprendre un ou plusieurs groupements cycliques.

[0061] Le radical hydrocarboné peut être interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), en particulier choisi parmi O, S ou N et/ou substitué par un ou plusieurs cation(s), anion(s), ou zwitterion(s) ou groupe(s) cationique(s) tels qu'ammonium, groupe(s) anionique(s) tel que carboxylate, ou zwittérionique(s), et/ou comprenant un ion métallique pouvant être incorporé sous forme d'un sel.

[0062] On entend par « *hétéroatome(s)* » un atome d'oxygène O, de soufre S ou d'azote N, ainsi que les atomes d'halogène tels que Cl, F, Br et I. Si l'hétéroatome est inclus dans la chaîne du radical hydrocarboné, l'hétéroatome est de préférence choisi parmi les atomes d'oxygène O, de soufre S ou d'azote N.

[0063] De préférence, X_1 et X_2 représentent indépendamment un atome d'oxygène.

[0064] De préférence, R_1 et R_2 sont choisis indépendamment parmi les dialkylaminoalcools,

les esters alkyliques d'acide hydroxycarboxylique et les éthers monoalkyliques de (poly)alkylèneglycol, dans lesquels un groupement hydroxy a été retiré, et leurs mélanges.

[0065] Selon un mode de réalisation préféré, R_1 et R_2 sont choisis indépendamment parmi les groupements (i) à (iv) suivants :

[0066] (i) le composé de formule (II) suivante :

[0067] R_7-O-C(O)-C(R_8)(H)- (II),

[0068] dans laquelle R_7 représente un groupe alkyle en C_1-C_3, et R_8 représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_3, de préférence R_7 est un méthyle et R_8 est un atome d'hydrogène ou un méthyle.

[0069] (ii) le composé de formule (III) suivante :

[0070] R_9-[O-CH_2-C(H)(R_{10})]$_p$- (III),

[0071] dans laquelle R_9 représente un groupe alkyle en C_1-C_4, R_{10} représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 et p désigne un nombre entier allant de 1 à 3 ; de préférence, R_9 est un méthyle, éthyle ou butyle et R_{10} est un atome d'hydrogène ou un méthyle et p est égal à 1.

[0072] (iii) le composé de formule (IV) suivante :

[0073] (R_{11})$_2$N-CH_2-C(H)(R_{12})- (IV),

[0074] dans laquelle R_{11} représente un groupe alkyle en C_1-C_4 et R_{12} représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 ; de préférence R_{11} est un méthyle, éthyle ou butyle et R_{12} est un atome d'hydrogène ou un méthyle.

[0075] (iv) le composé de formule (V) suivante :

[0076] R_{13}-[O-CH_2-C(H)(R_{14})]$_q$- (V),

[0077] dans laquelle R_{13} représente un groupe alkyle en C_1-C_4 ou un phényle, R_{14} représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 et q désigne un nombre entier allant de 4 à 30 ; de préférence R_{13} est un méthyle, éthyle ou butyle et R_{14} est un atome d'hydrogène ou un méthyle.

[0078] De préférence, R_1 et R_2 représentent indépendamment un composé de formule (V) dans laquelle R_{13} représente un groupe alkyle en C_1-C_4 ou un phényle, de préférence un groupe alkyle en C_1-C_4, plus préférentiellement un méthyle, R_{14} représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4, de préférence un atome d'hydrogène et q désigne un nombre entier allant de 4 à 30.

[0079] Selon un mode de réalisation alternatif, R_1 et R_2 sont différents et un des radicaux R_1 ou R_2 représente un composé de formule (III) telle que décrite ci-dessus et l'autre radical R_1 ou R_2 représente un composé de formule (V) telle que décrite ci-dessus.

[0080] De préférence, dans la formule (III), R_9 est un méthyle, éthyle ou butyle et R_{10} est un atome d'hydrogène ou un méthyle et p est égal à 1.

[0081] De préférence, dans la formule (V), R_{13} est un méthyle, éthyle ou butyle et R_{14} est un

atome d'hydrogène ou un méthyle et q désigne un nombre entier allant de 4 à 30.

[0082] Selon un autre mode de réalisation alternatif, R_1 et R_2 sont identiques et représentent un composé de formule (V) dans laquelle R_{13} représente un groupe alkyle en C_1-C_4 ou un phényle, de préférence un groupe alkyle en C_1-C_4, plus préférentiellement un méthyle, R_{14} représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4, de préférence un atome d'hydrogène et q désigne un nombre entier allant de 4 à 30.

[0083] De préférence, n désigne un nombre entier allant de 1 à 20, plus préférentiellement de 2 à 20.

[0084] De préférence, z désigne un nombre entier allant de 1 à 20, plus préférentiellement de 2 à 20.

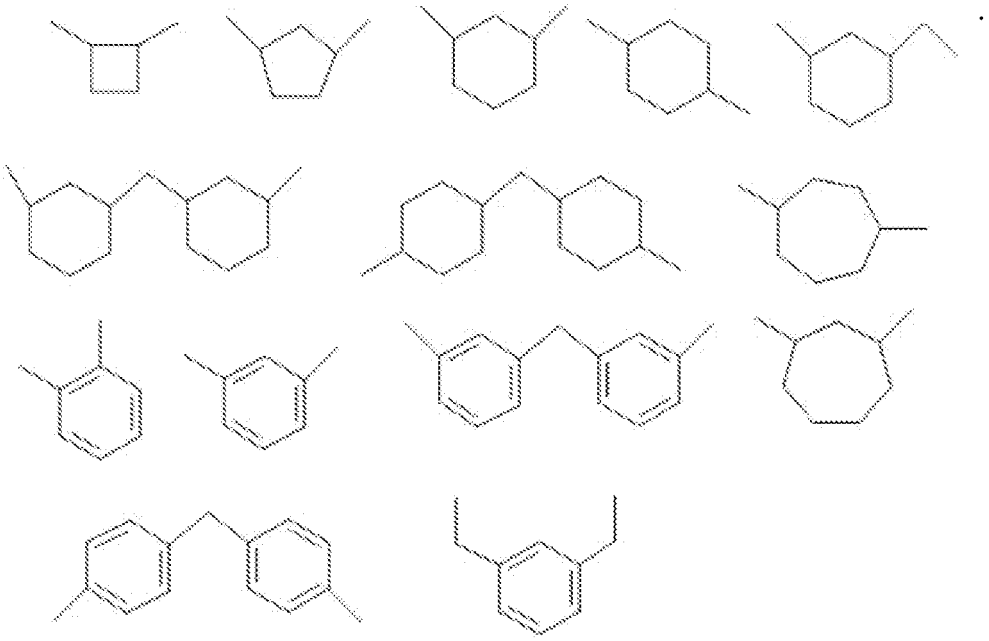
[0085] De préférence, w est égal à 1.

[0086] De préférence, w est égal à 1, n+z désigne un nombre entier allant de 4 à 10.

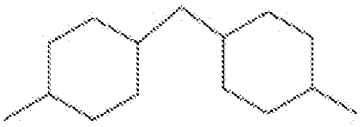
[0087] De préférence, L_1 est choisi parmi un radical hydrocarboné aliphatique divalent en C_1-C_{18} tel que le méthylène, l'éthylène, et le propylène, un radical cycloalkylène en C_3-C_{15} tel que le cyclopentylène, le cycloheptylène, et le cyclohexylène, un groupement hétérocycloalkylène en C_3-C_{12} tel que l'imidazolène, le pyrrolène et le furanylène, ou un groupement arylène en C_6-C_{14} tel que le phénylène, et leurs mélanges.

[0088] Par exemple, L_1 peut être choisi parmi un radical dérivé du tolylène diisocyanate, de l'hexaméthylène diisocyanate, du xylylène diisocyanate, du 2,2,4-triméthylhexaméthylène diisocyanate, du 1,12-diisocyanate dodécane, du norbornane diisocyanate, du 2,4-bis-(8-isocyanateoctyle)-1,3-dioctylcyclobutane, le 4,4'-dicylclohexylmethane diisocyanate, le tetramethylxylylène diisocyanate, l'isophorone diisocyanate, le 1,5-napththylène diisocyanate, le 4,4'-diphénylméthane diisocyanate, le 4,4'-diphényldiméthylméthane diisocyanate et le phénylène diisocyanate et leurs mélanges.

[0089] De préférence, L_1 est choisi parmi un radical cycloalkylène en C_3-C_{15}, ou un groupement arylène en C_6-C_{14} et leurs mélanges, tels que les composés de formule (VI) suivante :

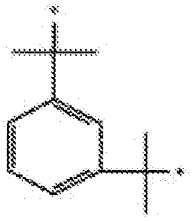


[0090] De préférence, L1 est le 4,4-dicyclohexylène méthane correspondant à la formule (VII) suivante :



(VII).

[0091] Selon un autre mode de réalisation, lorsque L1 est un groupement arylène en C_6-C_{14}, L_1 n'est pas le radical m-tetraméthylxylylène représenté par la formule (VIII) suivante :



(VIII).

[0092] Comme indiqué précédemment, E représente indépendamment un groupement choisi parmi :

[0093] - -O-R_3-O-; -S-R_4-S-; -R_5-N(R_6)-R_4-N(R_6)-R_5- ;

[0094] dans lequel R_3 et R_4 représentent indépendamment un radical hydrocarboné divalent éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s) ;

[0095] - R_5 représente indépendamment une liaison covalente ou un radical hydrocarboné saturé divalent, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s) ; et

[0096] - R_6 représente indépendamment un atome d'hydrogène, ou un radical hydrocarboné éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s).

[0097] De préférence, R_3 et R_4 sont choisis indépendamment parmi un radical arylène en C_6 -

C_{14} tel que le phénylène, un radical cycloalkylène en C_3-C_{12} tel que le cyclopropylène et le cyclobutylène, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_{18} tel que le méthylène et l'éthylène, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s) et leurs mélanges.

[0098] Plus préférentiellement, R_3 et R_4 sont choisis indépendamment parmi un radical alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_{18} tel que méthylène, butylène, propylène, éthylène, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s).

[0099] De préférence, lorsque R_5 n'est pas une liaison covalente, R_5 est choisi parmi un radical arylène en C_6-C_{14} tel que le phénylène, un radical cycloalkylène en C_3-C_{12} tel que le cyclopropylène et le cyclobutylène, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C_1 -C_{18} tel que le méthylène et l'éthylène, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges.

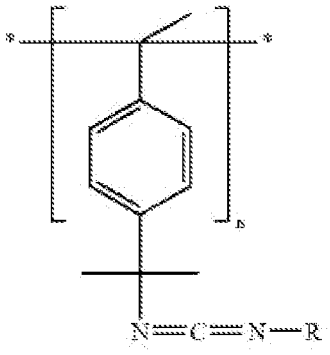
[0100] De préférence, R_6 est choisi parmi un radical arylène en C_6-C_{14} tel que le phénylène, un radical cycloalkylène en C_3-C_{12} tel que le cyclopropylène et le cyclobutylène, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_{18} tel que le méthylène et l'éthylène, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges.

[0101] De préférence, E représente un groupement -O-R_3-O- dans lequel R_3 est choisi parmi un radical arylène en C_6-C_{14}, un radical cycloalkylène en C_3-C_{12}, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_{18}, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges.

[0102] Plus préférentiellement, E représente un groupement- -O-R_3-O- dans lequel R_3 représente un radical alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_{18} tel que méthylène, butylène, propylène, éthylène, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s).

[0103] Selon un mode de réalisation particulier, le composé (poly)carbodiimide est un copolymère dérivé d'alpha-méthylstyryl-isocyanates de formule (IX) suivante :

(IX),



[0104] dans laquelle R représente indépendamment un groupe alkyle ayant de 1 à 24 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle ayant de 3 à 24 atomes de carbone ou un groupe aryle ayant de 6 à 24 atomes de carbone, et,

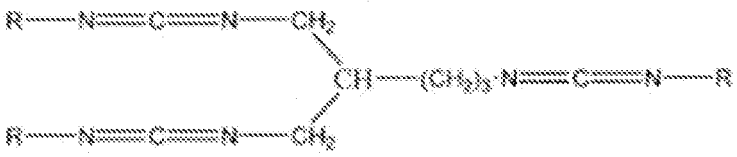
[0105] n désigne un nombre entier allant de 2 à 100.

[0106] Dans ce mode de réalisation, le terme « groupe alkyle » est tel que défini précédemment.

[0107] Dans ce mode de réalisation, le terme « groupe cycloalkyle » est tel que défini précédemment.

[0108] Dans ce mode de réalisation, n peut désigner un nombre entier allant de 2 à 50, de préférence de 3 à 30, plus préférentiellement de 5 à 10.

[0109] Selon un autre mode de réalisation particulier, le composé (poly)carbodiimide est un composé de formule (X) suivante :



(X),

[0110] dans laquelle R représente indépendamment un groupe alkyl ayant de 1 à 24 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle ayant de 3 à 24 atomes de carbone, ou un groupe aryle ayant de 6 à 24 atomes de carbone.

[0111] Le « groupe alkyle », le « groupe cycloalkyle » et le « groupe aryle » sont tels que définis précédemment.

[0112] Selon un mode de réalisation préféré, le composé (poly)carbodiimide est choisi parmi les composés de formule (I) dans laquelle :

[0113] - X_1 et X_2 représentent indépendamment un atome d'oxygène ;

[0114] - R_1 et R_2, sont choisis indépendamment parmi les dialkylaminoalcools, les esters alkyliques d'acide hydroxycarboxylique et les éthers monoalkyliques de (poly)alkylèneglycol, dans lesquels un groupement hydroxy a été retiré, et leurs mélanges, de préférence, des éthers monoalkyliques de (poly)alkylèneglycol, dans lesquels un groupement hydroxy a été retiré, plus préférentiellement, le composé de formule (V) tel que décrit précédemment dans laquelle R_{13} représente un groupe alkyle en C_1-C_4 ou un phényle, de préférence un groupe alkyle en C_1-C_4, plus préférentiellement un méthyle, R_{14} représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4, de préférence un atome d'hydrogène et q désigne un nombre entier allant de 4 à 30 ;

[0115] - n et z, lorsqu'ils sont présents, désignent un nombre entier allant de 1 à 20, avec $n+z \geq 2$ et w est égal à 1 ;

[0116] - L_1, lorsqu'il est présent, est choisi parmi un radical hydrocarboné aliphatique divalent en C_1-C_{18}, un radical cycloalkylène en C_3-C_{15}, un groupement hétérocycloalkylène en C_3-C_{12}, ou un groupement arylène en C_6-C_{14}, et leurs mélanges, de préférence, un radical cycloalkylène en C_3-C_{15} ;

[0117] - A, lorsqu'il est présent, est choisi parmi un radical hydrocarboné aliphatique divalent en C_1-C_{18}, un radical cycloalkylène en C_3-C_{15}, un groupement hétérocy-

cloalkylène en C_3-C_{12}, ou un groupement arylène en C_6-C_{14}, et leurs mélanges, de préférence, un radical cycloalkylène en C_3-C_{15} ;

[0118] - E, lorsqu'il est présent, représente indépendamment un groupement choisi parmi :

[0119] - -O-R_3-O-; -S-R_4-S-; -R_5-N(R_6)-R_4-N(R_6)-R_5- ;

[0120] dans lequel R_3 et R_4 sont choisis indépendamment parmi un radical arylène en C_6-C_{14}, un radical cycloalkylène en C_3-C_{12}, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_{18}, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges ;

[0121] - lorsque R_5 n'est pas une liaison covalente, R_5, lorsqu'il est présent, est choisi parmi un radical arylène en C_6-C_{14}, un radical cycloalkylène en C_3-C_{12}, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_{18}, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges ; et

[0122] - R_6, lorsqu'il est présent, est choisi parmi un radical arylène en C_6-C_{14}, un radical cycloalkylène en C_3-C_{12}, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_{18}, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges.

[0123] De préférence, le composé (poly)carbodiimide est choisi parmi les composés de formule (I) dans laquelle :

[0124] - X_1 et X_2 représentent indépendamment un atome d'oxygène ;

[0125] - R_1 et R_2, sont choisis indépendamment parmi les dialkylaminoalcools, les esters alkyliques d'acide hydroxycarboxylique et les éthers monoalkyliques de (poly)alkylèneglycol, dans lesquels un groupement hydroxy a été retiré, et leurs mélanges ;

[0126] - n et z désignent un nombre entier allant de 1 à 20, avec n+z ≥ 2 et w est égal à 1 ;

[0127] - L_1 est choisi parmi un radical hydrocarboné aliphatique divalent en C_1-C_{18}, un radical cycloalkylène en C_3-C_{15}, un groupement hétérocycloalkylène en C_3-C_{12}, ou un groupement arylène en C_6-C_{14}, et leurs mélanges ;

[0128] - E représente indépendamment un groupement choisi parmi :

[0129] - -O-R_3-O-; -S-R_4-S-; -R_5-N(R_6)-R_4-N(R_6)-R_5- ;

[0130] dans lequel R_3 et R_4 sont choisis indépendamment parmi un radical arylène en C_6-C_{14}, un radical cycloalkylène en C_3-C_{12}, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_{18}, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges ;

[0131] - lorsque R_5 n'est pas une liaison covalente, R_5 est choisi parmi un radical arylène en C_6-C_{14}, un radical cycloalkylène en C_3-C_{12}, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_{18}, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges ; et

[0132] - R_6 est choisi parmi un radical arylène en C_6-C_{14}, un radical cycloalkylène en C_3-C_{12}, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_{18}, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges.

[0133] Plus préférentiellement, le composé (poly)carbodiimide est choisi parmi les

composés de formule (I) dans laquelle :

[0134] - X_1 et X_2 représentent indépendamment un atome d'oxygène ;

[0135] - R_1 et R_2, sont indépendamment des éthers monoalkyliques de (poly)alkylèneglycol, dans lesquels un groupement hydroxy a été retiré ;

[0136] - n et z désignent un nombre entier allant de 1 à 20, avec $n+z \geq 2$ et w est égal à 1 ;

[0137] - L_1 est un radical cycloalkylène en C_3-C_{15} ;

[0138] - E représente indépendamment un groupement choisi parmi :

[0139] - $-O-R_3-O-$; $-S-R_4-S-$; $-R_5-N(R_6)-R_4-N(R_6)-R_5-$;

[0140] dans lequel R_3 et R_4 sont choisis indépendamment parmi un radical arylène en C_6-C_{14}, un radical cycloalkylène en C_3-C_{12}, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_{18}, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges ;

[0141] - lorsque R_5 n'est pas une liaison covalente, R_5 est choisi parmi un radical arylène en C_6-C_{14}, un radical cycloalkylène en C_3-C_{12}, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_{18}, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges ; et

[0142] - R_6 est choisi parmi un radical arylène en C_6-C_{14}, un radical cycloalkylène en C_3-C_{12}, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_{18}, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges.

[0143] Encore plus préférentiellement, le composé (poly)carbodiimide est choisi parmi les composés de formule (I) dans laquelle :

[0144] - X_1 et X_2 représentent indépendamment un atome d'oxygène ;

[0145] - R_1 et R_2, représentent indépendamment le composé de formule (V) suivante :

[0146] $R_{13}-[O-CH_2-C(H)(R_{14})]_q-$ (V),

[0147] dans laquelle R_{13} représente un groupe alkyle en C_1-C_4 ou un phényle, de préférence un groupe alkyle en C_1-C_4, plus préférentiellement un méthyle, R_{14} représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4, de préférence un atome d'hydrogène et q désigne un nombre entier allant de 4 à 30 ;

[0148] - n et z désignent un nombre entier allant de 1 à 20, avec n+z allant de 4 à 10 et w est égal à 1 ;

[0149] - L_1 est un radical cycloalkylène en C_3-C_{15} tel que le cyclopentylène, le cyclo-heptylène, le cyclohexylène et le 4,4-dicyclohexylène méthane ; et

[0150] - E représente un groupement $-O-R_3-O-$ dans lequel R_3 est choisi parmi un radical arylène en C_6-C_{14}, un radical cycloalkylène en C_3-C_{12}, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_{18}, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges.

[0151] Encore plus préférentiellement, le composé (poly)carbodiimide est choisi parmi les composés de formule (I) dans laquelle :

[0152] - X_1 et X_2 représentent indépendamment un atome d'oxygène ;

[0153] - R_1 et R_2, représentent indépendamment le composé de formule (V) suivante :

[0154] R_{13}-[O-CH_2-C(H)(R_{14})]$_q$- (V),

[0155] dans laquelle R_{13} représente un groupe alkyle en C_1-C_4 ou un phényle, de préférence un groupe alkyle en C_1-C_4, plus préférentiellement un méthyle, R_{14} représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4, de préférence un atome d'hydrogène et q désigne un nombre entier allant de 4 à 30 ;

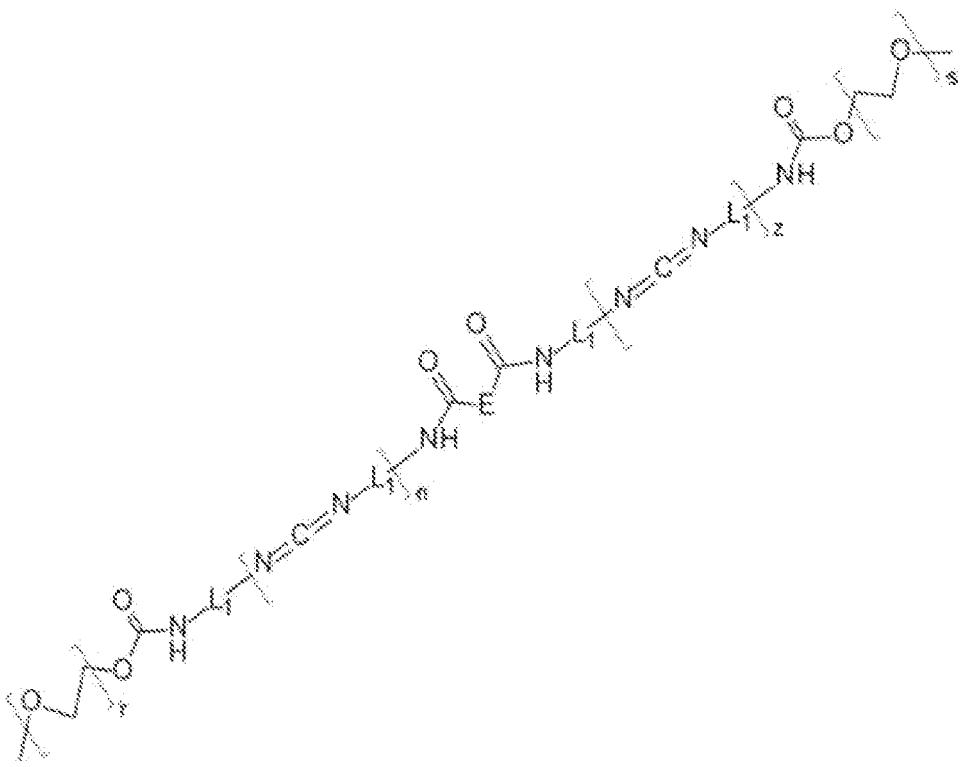
[0156] - n et z désignent un nombre entier allant de 1 à 20, avec n+z allant de 4 à 10 et w est égal à 1 ;

[0157] - L_1 est un radical cycloalkylène en C_3-C_{15} tel que le cyclopentylène, le cyclo-heptylène, le cyclohexylène, le 4,4-dicyclohexylène méthane, de préférence le 4,4-dicyclohexylène méthane ; et

[0158] - E représente un groupement- -O-R_3-O- dans lequel R_3 représente un radical alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_{18} tel que méthylène, propylène, butylène éthylène, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s).

[0159] Selon un mode de réalisation préféré, le composé (poly)carbodiimide est un composé de formule (XI) suivante :

(XI),



[0160] dans laquelle L1 est le 4,4-dicyclohexylène méthane, n et z désignent un nombre entier allant de 1 à 20, avec n+z allant de 4 à 10, E représente un groupement -O-R_3-O- dans lequel R_3 représente un radical alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_{18} tel que méthylène, propylène, butylène éthylène, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et r et s désignent un nombre entier allant de 4 à 30.

[0161] Avantageusement, la quantité totale du ou des composé(s) (poly)carbodiimide de formule (I) selon l'invention va de 0,01 à 20% en poids, de préférence de 0,1 à 15% en poids, plus préférentiellement de 0,2 à 10% en poids, encore plus préférentiellement de 0,5 à 8%, mieux de 1 à 6% en poids par rapport au poids total de la composition C.

Agent colorant

[0162] La composition C employée dans le cadre du procédé selon l'invention comprend (2) au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges.

[0163] De préférence, la composition C employée dans le cadre du procédé selon l'invention comprend un ou plusieurs pigments.

[0164] De préférence, la composition C employée dans le cadre du procédé selon l'invention comprend au moins un pigment.

[0165] Par « pigment », on entend tous les pigments apportant de la couleur aux matières kératiniques. Leur solubilité dans l'eau à 25 °C et à pression atmosphérique (760 mmHg) est inférieure à 0,05 % en poids, et de préférence inférieure à 0,01 %.

[0166] Les pigments qui peuvent être utilisés, sont notamment choisis parmi les pigments organiques et/ ou minéraux connus de la technique, notamment ceux qui sont décrits dans l'encyclopédie de technologie chimique de Kirk-Othmer et dans l'encyclopédie de chimie industrielle de Ullmann.

[0167] Ils peuvent être naturels, d'origine naturelle, ou non.

[0168] Ces pigments peuvent se présenter sous forme de poudre ou de pâte pigmentaire. Ils peuvent être enrobés ou non enrobés.

[0169] Les pigments peuvent par exemple être choisis parmi les pigments minéraux, les pigments organiques, les laques, les pigments à effets spéciaux tels que les nacres ou les paillettes, et leurs mélanges.

[0170] Le pigment peut être un pigment minéral. Par pigment minéral, on entend tout pigment qui répond à la définition de l'encyclopédie Ullmann dans le chapitre pigment inorganique. On peut citer, parmi les pigments minéraux utiles dans la présente invention, les oxydes de fer ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome, le bleu ferrique et l'oxyde de titane.

[0171] Le pigment peut-être un pigment organique. Par « pigment organique », on entend tout pigment qui répond à la définition de l'encyclopédie Ullmann dans le chapitre pigment organique.

[0172] Le pigment organique peut notamment être choisi parmi les composés nitroso, nitro, azo, xanthène, pyrène, quinoléine, quinoline, anthraquinone, triphénylméthane, fluorane, phtalocyanine, de type complexe métallique, isoindolinone, isoindoline, quinacridone, périnone, pérylène, dicétopyrrolopyrrole, indigo, thioindigo, dioxazine, triphénylméthane, quinophtalone.

[0173] En particulier, les pigments organiques blancs ou colorés peuvent être choisis parmi le carmin, le noir de carbone, le noir d'aniline, le jaune azo, la quinacridone, le bleu de phtalocyanine, les pigments bleus codifiés dans le Color Index sous les références Cl 42090, 69800, 69825, 74100, 74160, les pigments jaunes codifiés dans le Color Index sous les références Cl 11680, 11710, 19140, 20040, 21100, 21108, 47000, 47005, les pigments verts codifiés dans le Color Index sous les références Cl 61565, 61570, 74260, les pigments oranges codifiés dans le Color Index sous les références CI 11725, 45370, 71105, les pigments rouges codifiés dans le Color Index sous les références CI 12085, 12120, 12370, 12420, 12490, 14700, 15525, 15580, 15620, 15630, 15800, 15850, 15865, 15880, 26100, 45380, 45410, 58000, 73360, 73915, 75470, les pigments obtenus par polymérisation oxydante de dérivés indoliques, phénoliques tels qu'ils sont décrits dans le brevet FR 2 679 771.

[0174] A titre d'exemple on peut aussi citer les pâtes pigmentaires de pigment organique telles que les produits vendus par la société HOECHST sous le nom :

[0175] - JAUNE COSMENYL IOG : Pigment YELLOW 3 (Cl 11710) ;

[0176] - JAUNE COSMENYL G : Pigment YELLOW 1 (Cl 11680) ;

[0177] - ORANGE COSMENYL GR : Pigment ORANGE 43 (Cl 71105) ;

[0178] - ROUGE COSMENYL R : Pigment RED 4 (Cl 12085) ;

[0179] - CARMIN COSMENYL FB : Pigment RED 5 (Cl 12490) ;

[0180] - VIOLET COSMENYL RL : Pigment VIOLET 23 (Cl 51319) ;

[0181] - BLEU COSMENYL A2R : Pigment BLUE 15.1 (Cl 74160) ;

[0182] - VERT COSMENYL GG : Pigment GREEN 7 (Cl 74260) ;

[0183] - NOIR COSMENYL R : Pigment BLACK 7 (Cl 77266).

[0184] Les pigments conformes à l'invention peuvent aussi être sous forme de pigments composites tels qu'ils sont décrits dans le brevet EP 1 184 426. Ces pigments composites peuvent être composés notamment de particules comportant un noyau inorganique, au moins un liant assurant la fixation des pigments organiques sur le noyau, et au moins un pigment organique recouvrant au moins partiellement le noyau.

[0185] Le pigment organique peut aussi être une laque. Par laque, on entend les colorants adsorbés sur des particules insolubles, l'ensemble ainsi obtenu restant insoluble lors de l'utilisation.

[0186] Les substrats inorganiques sur lesquels sont adsorbés les colorants sont par exemple l'alumine, la silice, le borosilicate de calcium et de sodium ou le borosilicate de calcium et d'aluminium, et l'aluminium.

[0187] Parmi les colorants, on peut citer l'acide carminique. On peut également citer les colorants connus sous les dénominations suivantes : D & C Red 21 (CI 45 380), D & C Orange 5 (CI 45 370), D & C Red 27 (CI 45 410), D & C Orange 10 (CI 45 425), D & C Red 3 (CI 45 430), D & C Red 4 (CI 15 510), D & C Red 33 (CI 17 200), D & C

Yellow 5 (CI 19 140), D & C Yellow 6 (CI 15 985), D & C Green (CI 61 570), D & C Yellow 1 O (CI 77 002), D & C Green 3 (CI 42 053), D & C Blue 1 (CI 42 090).

[0188] A titre d'exemples de laques, on peut citer le produit connu sous la dénomination suivante : D & C Red 7 (CI 15 850 :1).

[0189] Le pigment peut aussi être un pigment à effets spéciaux. Par pigments à effets spéciaux, on entend les pigments qui créent d'une manière générale une apparence colorée (caractérisée par une certaine nuance, une certaine vivacité et une certaine clarté) non uniforme et changeante en fonction des conditions d'observation (lumière, température, angles d'observation…). Ils s'opposent par-là même aux pigments colorés qui procurent une teinte uniforme opaque, semi-transparente ou transparente classique.

[0190] Il existe plusieurs types de pigments à effets spéciaux, ceux à faible indice de réfraction tels que les pigments fluorescents ou photochromes, et ceux à plus fort indice de réfraction tels que les nacres, les pigments interférentiels ou les paillettes.

[0191] A titre d'exemples de pigments à effets spéciaux, on peut citer les pigments nacrés tels que le mica recouvert de titane, ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica recouvert de titane et d'oxydes de fer, le mica recouvert d'oxyde de fer, le mica recouvert de titane et notamment de bleu ferrique ou d'oxyde de chrome, le mica recouvert de titane et d'un pigment organique tel que défini précédemment ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth. A titre de pigments nacrés, on peut citer les nacres Cellini commercialisées par BASF (Mica-TiO_2-laque), Prestige commercialisée par Eckart (Mica-TiO_2), Prestige Bronze commercialisée par Eckart (Mica-Fe_2O_3) Colorona commercialisée par Merck (Mica-TiO_2-Fe_2O_3).

[0192] On peut également citer les nacres de couleur or notamment commercialisées par la société BASF sous le nom de Brillant gold 212G (Timica), Gold 222C (Cloisonne), Sparkle gold (Timica), Gold 4504 (Chromalite) et Monarch gold 233X (Cloisonne) ; les nacres bronzes notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Bronze fine (17384) (Colorona) et Bronze (17353) (Colorona) et par la société BASF sous la dénomination Super bronze (Cloisonne) ; les nacres oranges notamment commercialisées par la société BASF sous la dénomination Orange 363C (Cloisonne) et Orange MCR 101 (Cosmica) et par la société MERCK sous la dénomination Passion orange (Colorona) et Matte orange (17449) (Microna) ; les nacres de teinte brune notamment commercialisées par la société BASF sous la dénomination Nu-antique copper 340XB (Cloisonne) et Brown CL4509 (Chromalite) ; les nacres à reflet cuivre notamment commercialisées par la société BASF sous la dénomination Copper 340A (Timica) ; les nacres à reflet rouge notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Sienna fine (17386) (Colorona) ; les nacres à

reflet jaune notamment commercialisées par la société BASF sous la dénomination Yellow (4502) (Chromalite) ; les nacres de teinte rouge à reflet or notamment commercialisées par la société BASF sous la dénomination Sunstone G012 (Gemtone) ; les nacres roses notamment commercialisées par la société BASF sous la dénomination Tan opale G005 (Gemtone) ; les nacres noires à reflet or notamment commercialisées par la société BASF sous la dénomination Nu antique bronze 240 AB (Timica), les nacres bleues notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Matte blue (17433) (Microna), les nacres blanches à reflet argenté notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Xirona Silver et les nacres orangées rosées vert doré notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Indian summer (Xirona) et leurs mélanges.

[0193] Toujours à titre d'exemple de nacres, on peut citer également les particules comportant un substrat de borosilicate enrobé d'oxyde de titane.

[0194] Des particules à substrat de verre revêtu d'oxyde de titane sont notamment vendues sous la dénomination METASHINE MC1080RY par la société TOYAL.

[0195] Enfin, comme exemples de nacres, on peut également citer les paillettes de polyéthylène téréphthalate, notamment celles commercialisées par la société Meadowbrook Inventions sous le nom Silver 1P 0.004X0.004 (paillettes argentées). On peut aussi envisager les pigments multicouches basés sur des substrats synthétiques comme l'alumine, la silice, le borosilicate de calcium et de sodium ou le borosilicate de calcium et d'aluminium, et l'aluminium.

[0196] Les pigments à effets spéciaux peuvent également être choisis parmi les particules réfléchissantes, c'est-à-dire notamment des particules dont la taille, la structure, notamment l'épaisseur de la ou des couches qui la constituent et leurs natures physique et chimique, et l'état de surface, leur permettent de réfléchir la lumière incidente. Cette réflexion peut, le cas échéant, posséder une intensité suffisante pour créer à la surface de la composition ou du mélange, lorsque celui-ci est appliqué sur le support à maquiller, des points de surbrillance visibles à l'œil nu, c'est-à-dire des points plus lumineux qui contrastent avec leur environnement en semblant briller.

[0197] Les particules réfléchissantes peuvent être sélectionnées de manière à ne pas altérer significativement l'effet de coloration généré par les agents de coloration qui leur sont associés et plus particulièrement de manière à optimiser cet effet en termes de rendu de couleur. Elles peuvent plus particulièrement posséder une couleur ou un reflet jaune, rose, rouge, bronze, orangé, brun, or et/ou cuivré.

[0198] Ces particules peuvent présenter des formes variées, notamment être en forme de plaquettes ou globulaires, en particulier sphériques.

[0199] Les particules réfléchissantes, quelle que soit leur forme, peuvent présenter une structure multicouche ou non et, dans le cas d'une structure multicouche, par exemple

au moins une couche d'épaisseur uniforme, notamment d'un matériau réfléchissant.

[0200] Lorsque les particules réfléchissantes ne présentent pas de structure multicouche, elles peuvent être composées par exemple d'oxydes métalliques, notamment des oxydes de titane ou de fer obtenus par synthèse.

[0201] Lorsque les particules réfléchissantes présentent une structure multicouche, celles-ci peuvent par exemple comporter un substrat naturel ou synthétique, notamment un substrat synthétique au moins partiellement enrobé par au moins une couche d'un matériau réfléchissant notamment d'au moins un métal ou matériau métallique. Le substrat peut être monomatière, multimatériau, organique et/ou inorganique.

[0202] Plus particulièrement, il peut être choisi parmi les verres, les céramiques, le graphite, les oxydes métalliques, les alumines, les silices, les silicates, notamment les alumino-silicates et les borosilicates, le mica synthétique et leurs mélanges, cette liste n'étant pas limitative.

[0203] Le matériau réfléchissant peut comporter une couche de métal ou d'un matériau métallique.

[0204] Des particules réfléchissantes sont décrites notamment dans les documents JP-A-09188830, JP-A-10158450, JP-A-10158541, JP-A-07258460 et JP-A-05017710.

[0205] Toujours à titre d'exemple de particules réfléchissantes comportant un substrat minéral enrobé d'une couche de métal, on peut citer également les particules comportant un substrat de borosilicate enrobé d'argent.

[0206] Des particules à substrat de verre revêtu d'argent, en forme de plaquettes, sont vendues sous la dénomination MICROGLASS METASHINE REFSX 2025 PS par la société TOYAL. Des particules à substrat de verre revêtu d'alliage nickel/chrome/molybdène sont vendues sous la dénomination CRYSTAL STAR GF 550, GF 2525 par cette même société.

[0207] On peut également utiliser des particules comprenant un substrat métallique tel que l'argent, l'aluminium, le fer, le chrome, le nickel, le molybdène, l'or, le cuivre, le zinc, l'étain, le magnésium, l'acier, le bronze, le titane, ledit substrat étant enrobé d'au moins une couche d'au moins un oxyde métallique tels que l'oxyde de titane, l'oxyde d'aluminium, l'oxyde de fer, l'oxyde de cérium, l'oxyde de chrome, les oxydes de silicium et leurs mélanges.

[0208] On peut citer à titre d'exemple les poudres d'aluminium, de bronze ou de cuivre enrobées de SiO_2 commercialisées sous la dénomination VISIONAIRE par la société ECKART.

[0209] On peut également citer les pigments à effet interférentiel non fixés sur un substrat comme les cristaux liquides (Helicones HC de Wacker), les paillettes holographiques interférentielles (Geometric Pigments ou Spectra f/x de Spectratek). Les pigments à effets spéciaux comprennent aussi les pigments fluorescents, que ce soit les substances

fluorescentes à la lumière du jour ou qui produisent une fluorescence ultraviolette, les pigments phosphorescents, les pigments photochromiques, les pigments thermochromiques et les quantum dots, commercialisés par exemple par la société Quantum Dots Corporation.

[0210] La variété des pigments qui peuvent être utilisés dans la présente invention permet d'obtenir une riche palette de couleurs, ainsi que des effets optiques particuliers tels que des effets métalliques, interférentiels.

[0211] La taille du pigment utilisé dans la composition selon la présente invention est généralement comprise entre 10 nm et 200 μm, de préférence entre 20 nm et 80 μm, et plus préférentiellement entre 30 nm et 50 μm.

[0212] Les pigments peuvent être dispersés dans la composition grâce à un agent dispersant.

[0213] L'agent dispersant sert à protéger les particules dispersées contre leur agglomération ou floculation. Cet agent dispersant peut-être un tensioactif, un oligomère, un polymère ou un mélange de plusieurs d'entre eux, portant une ou des fonctionnalités ayant une affinité forte pour la surface des particules à disperser. En particulier, ils peuvent s'accrocher physiquement ou chimiquement à la surface des pigments. Ces dispersants présentent, en outre, au moins un groupe fonctionnel compatible ou soluble dans le milieu continu. En particulier, on utilise les esters de l'acide hydroxy-12 stéarique en particulier et d'acide gras en C8 à C20 et de polyol comme le glycérol, la diglycérine, tel que le stéarate d'acide poly(12-hydroxystéarique) de poids moléculaire d'environ 750g/mole tel que celui vendu sous le nom de Solsperse 21 000 par la société Avecia, le polygycéryl-2 dipolyhydroxystéarate (nom CTFA) vendu sous la référence Dehymyls PGPH par la société Henkel ou encore l'acide polyhydroxystéarique tel que celui vendu sous la référence Arlacel P100 par la société Uniqema et leurs mélanges.

[0214] Comme autre dispersant utilisable dans les compositions de l'invention, on peut citer les dérivés ammonium quaternaire d'acides gras polycondensés comme le Solsperse 17 000 vendu par la société Avecia, les mélanges de poly diméthylsiloxane/oxypropylène tels que ceux vendus par la société Dow Corning sous les références DC2-5185, DC2-5225 C.

[0215] Les pigments utilisés dans la composition peuvent être traités en surface par un agent organique.

[0216] Ainsi les pigments préalablement traités en surface utiles dans le cadre de l'invention sont des pigments qui ont subi totalement ou partiellement un traitement de surface de nature chimique, électronique, électro-chimique, mécano-chimique ou mécanique, avec un agent organique tel que ceux qui sont décrits notamment dans Cosmetics and Toiletries, Février 1990, Vol. 105, p. 53-64 avant d'être dispersés dans la composition conforme à l'invention. Ces agents organiques peuvent être par exemple choisis parmi les cires, par exemple la cire de carnauba et la cire d'abeille ; les acides gras, les

alcools gras et leurs dérivés, tels que l'acide stéarique, l'acide hydroxystéarique, l'alcool stéarylique, l'alcool hydroxystéarylique, l'acide laurique et leurs dérivés ; les tensio-actifs anioniques ; les lécithines ; les sels de sodium, potassium, magnésium, fer, titane, zinc ou aluminium d'acides gras, par exemple le stéarate ou laurate d'aluminium ; les alcoxydes métalliques ; le polyéthylène ; les polymères (méth)acryliques, par exemple les polyméthylméthacrylates ; les polymères et co-polymères contenant des motifs acrylates ; les alcanoamines ; les composés siliconés, par exemple les silicones, notamment les polydiméthylsiloxanes,; les composés organiques fluorés, par exemple les perfluoroalkyle éthers ; les composés fluoro-siliconés.

[0217] Les pigments traités en surface utiles dans la composition peuvent aussi avoir été traités par un mélange de ces composés et/ou avoir subi plusieurs traitements de surface.

[0218] Les pigments traités en surface utiles dans le cadre de la présente invention peuvent être préparés selon des techniques de traitement de surface bien connues de l'homme de l'art ou trouvés tels quels dans le commerce.

[0219] De préférence, les pigments traités en surface sont recouverts par une couche organique.

[0220] L'agent organique avec lequel sont traités les pigments peut être déposé sur les pigments par évaporation de solvant, réaction chimique entre les molécules de l'agent de surface ou création d'une liaison covalente entre l'agent de surface et les pigments.

[0221] Le traitement en surface peut ainsi être réalisé par exemple par réaction chimique d'un agent de surface avec la surface des pigments et création d'une liaison covalente entre l'agent de surface et les pigments ou les charges. Cette méthode est notamment décrite dans le brevet US 4 578 266.

[0222] De préférence, on utilisera un agent organique lié aux pigments de manière covalente.

[0223] L'agent pour le traitement de surface peut représenter de 0,1 à 50 % en poids du poids total du pigment traité en surface, de préférence de 0,5 à 30 % en poids, et encore plus préférentiellement de 1 à 20 % en poids du poids total du pigment traité en surface.

[0224] De préférence, les traitements en surface des pigments sont choisis parmi les traitements suivants :

[0225] - un traitement PEG-Silicone comme le traitement de surface AQ commercialisé par LCW ;

[0226] - un traitement Méthicone comme le traitement de surface SI commercialisé par LCW ;

[0227] - un traitement Diméthicone comme le traitement de surface Covasil 3.05 com-

mercialisé par LCW ;

[0228] - un traitement Diméthicone / Triméthylsiloxysilicate comme le traitement de surface Covasil 4.05 commercialisé par LCW ;

[0229] - un traitement Myristate de Magnésium comme le traitement de surface MM commercialisé par LCW ;

[0230] - un traitement Dimyristate d'Aluminium comme le traitement de surface MI commercialisé par Miyoshi ;

[0231] - un traitement Perfluoropolyméthylisopropyl éther comme le traitement de surface FHC commercialisé par LCW ;

[0232] - un traitement Isostéaryl Sébacate comme le traitement de surface HS commercialisé par Miyoshi ;

[0233] - un traitement Phosphate de Perfluoroalkyle comme le traitement de surface PF commercialisé par Daito ;

[0234] - un traitement Copolymère acrylate / Diméthicone et Phosphate de Perfluoalkyle comme le traitement de surface FSA commercialisé par Daito ;

[0235] - un traitement Polyméthylhydrogène siloxane / Phosphate de Perfluoroalkyle comme le traitement de surface FS01 commercialisé par Daito ;

[0236] - un traitement Copolymère Acrylate / Diméthicone comme le traitement de surface ASC commercialisé par Daito ;

[0237] - un traitement Isopropyl Titanium Triisostéarate comme le traitement de surface ITT commercialisé par Daito ;

[0238] - un traitement copolymère Acrylate comme le traitement de surface APD commercialisé par Daito ;

[0239] - un traitement Phosphate de Perfluoroalkyle / Isopropyl Titanium Triisostéarate comme le traitement de surface PF + ITT commercialisé par Daito.

[0240] Selon un mode de mode de réalisation particulier de l'invention, l'agent dispersant est présent avec des pigments organiques ou inorganiques sous forme particulaire de taille sous-micronique.

[0241] Par « sous-micronique » ou en anglais « sub-micronic » on entend des pigments dont la taille particulaire a été micronisée par méthode de micronisation et dont la taille moyenne de particule est inférieure au micromètre (µm), en particulier entre 0,1 et 0,9 µm, et de préférence entre 0,2 et 0,6 µm.

[0242] Selon un mode de réalisation, l'agent dispersant et le ou les pigments sont présents en quantité (dispersant : pigment), selon un ratio pondéral, comprise entre 1 : 4 et 4 : 1, particulièrement entre 1,5 : 3,5 et 3,5 : 1 ou mieux entre 1,75 : 3 et 3 : 1.

[0243] Le ou les agents dispersants peuvent donc avoir un squelette de silicone, tel que le polyéther de silicone et des dispersants de type amino- silicone. Parmi les agents dispersants appropriés, on peut citer :

[0244] - les amino-silicones i.e. silicones comprenant un ou plusieurs groupes amino telles que celles commercialisées sous les noms et références : BYK LPX 21879, par BYK, GP-4, GP-6, GP-344, GP-851, GP-965, GP-967 et GP-988-1, commercialisée par Genesee les polymères,

[0245] - les acrylates de silicone telles que Tego ® RC 902, Tego ® RC 922, Tego ® RC 1041, et Tego ® RC 1043, par commercialisée Evonik,

[0246] - les silicones polydiméthylsiloxanes (PDMS) à groupes carboxyliques tel que X-22162 et X-22370 par Shin-Etsu, époxy de silicone tel que le GP-29, GP-32, GP-502, GP-504, GP-514, GP-607, GP-682, et GP-695, par Genesee Polymers, ou Tego ® RC 1401, Tego ® RC 1403, Tego ® RC 1412, par Evonik.

[0247] Selon un mode de réalisation particulier, le ou les agents dispersants sont de type amino-silicone et sont cationiques.

[0248] De préférence, le ou les pigment(s) est(sont) choisi(s) parmi les pigments minéraux, mixtes minéraux-organiques ou organiques.

[0249] Dans une variante de l'invention, le ou les pigments sont des pigments organiques, préférentiellement des pigments organiques traités en surface par un agent organique choisi parmi les composés siliconés. Dans une autre variante de l'invention, le ou les pigments sont des pigments minéraux.

[0250] De préférence, le ou les pigments sont choisis parmi les oxydes de fer, notamment rouge, brun ou noir, les nacres notamment le mica recouvert de titane, ou d'oxychlorure de bismuth, le mica recouvert de titane et d'oxydes de fer, le mica recouvert d'oxyde de fer, le mica recouvert de titane et leurs mélanges.

[0251] À titre d'exemple d'oxyde de fer, on peut citer l'oxyde de fer vendu par la société Sun Chemical sous la dénomination commerciale SunPuro® Red Iron Oxide.

[0252] A titre d'exemple de nacre, on peut citer le mica et oxyde de fer vendu par la société Sudarshan Chemical sous la dénomination commerciale Pearlescent Pigment Prestige soft bronze.

[0253] *Colorant direct*

[0254] La composition C employée dans le cadre du procédé selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs colorant(s) direct(s).

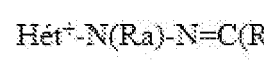
[0255] Par « colorant direct », on entend des colorants naturels et/ou de synthèse, différents des colorants d'oxydation. Il s'agit de colorants qui vont diffuser superficiellement sur la fibre.

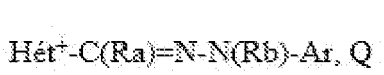
[0256] Ils peuvent être ioniques ou non ioniques, de préférence cationiques ou non ioniques.

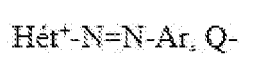
[0257] Des exemples de colorants directs appropriés qui peuvent être mentionnés comprennent les colorants directs azo ; les colorants (poly)méthine tels que les cyanines, les hémicyanines et les styryles ; les colorants carbonyle ; les colorants azine ; les colorants nitro(hétéro)aryle ; les colorants tri(hétéro)arylméthane ; les colorants

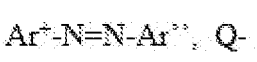
porphyrine ; les colorants phtalocyanine et les colorants directs naturels, seuls ou sous forme de mélanges.

[0258] Les colorants directs sont de préférence des colorants directs cationiques. On peut mentionner les colorants cationiques hydrazono des formules (XII) et (XIII), les colorants cationiques azo (XIV) et (XV) ci-dessous :


(XII),


(XIII),


(XIV),


(XV),

[0259] formules (XII) à (XV) dans lesquelles :

[0260] - Hét+ représente un radical hétéroaryle cationique, préférentiellement à charge cationique endocyclique tel que imidazolium, indolium, ou pyridinium, éventuellement substitué préférentiellement par au moins un groupe (C_1-C_8)alkyle tel que méthyle ;

[0261] - Ar+ représente un radical aryle, tel que phényle ou naphtyle, à charge cationique exocyclique préférentiellement ammonium particulièrement tri(C_1-C_8)alkyl-ammonium tel que triméthylammonium ;

[0262] - Ar représente un groupement aryle, notamment phényle, éventuellement substitué, préférentiellement par un ou plusieurs groupement électrodonneurs tels que i) (C_1-C_8)alkyle éventuellement substitué, ii) (C_1-C_8)alcoxy éventuellement substitué, iii) (di)(C_1-C_8)(alkyl)amino éventuellement substitué sur le ou les groupements alkyle par un groupement hydroxyle, iv) aryl(C_1-C_8)alkylamino, v) N-(C_1-C_8)alkyl-N-aryl(C_1-C_8)alkylamino éventuellement substitué ou alors Ar représente un groupement julolidine ;

[0263] - Ar'' représente un groupement (hétéro)aryle éventuellement substitué tel que phényle ou pyrazolyle éventuellement substitués, préférentiellement par un ou plusieurs groupements (C_1-C_8)alkyle, hydroxyle, (di)(C_1-C_8)(alkyl)amino, (C_1-C_8)alcoxy ou phényle ;

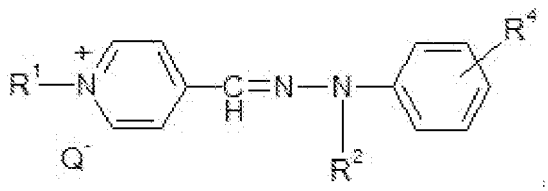
[0264] - Ra et Rb, identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupement (C_1-C_8)alkyle éventuellement substitué, préférentiellement par un groupement hydroxyle ;

[0265] ou alors le substituant Ra avec un substituant de Het+ et/ou Rb avec un substituant de Ar forment ensemble avec les atomes qui les portent un (hétéro)cycloalkyle ; particulièrement Ra et Rb, représentant un atome d'hydrogène ou un groupement (C_1-C_4)alkyle éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ;

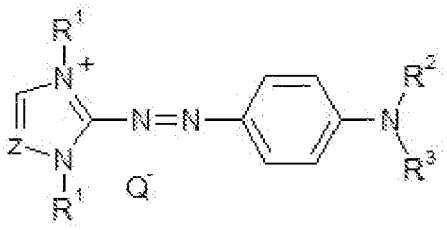
[0266] - Q- représente un contre-ion anionique organique ou minéral tel qu'un halogénure

ou un alkylsulfate.

[0267] Particulièrement, on peut citer les colorants directs à charge cationiques endocycliques azoïques et hydrazono de formule (XII) à (XV) tels que définis précédemment ; plus particulièrement, les colorants directs cationiques à charge cationiques endocycliques décrits dans les demandes de brevets WO 95/15144, WO 95/01772 et EP-714954 ; préférentiellement les colorants directs suivants :



(XVI),



(XVII),

[0268] Formules (XVI) et (XVII) dans lesquelles :

[0269] - R^1 représente un groupement (C_1-C_4)alkyle tel que méthyle ;

[0270] - R^2 et R^3, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement (C_1-C_4)alkyle tel que méthyle ; et

[0271] - R^4 représente un atome d'hydrogène ou un groupement électrodonneur tels que (C_1-C_8)alkyle éventuellement substitué, (C_1-C_8)alcoxy éventuellement substitué, (di)(C_1-C_8)(alkyl)amino éventuellement substitué sur le ou les groupements alkyle par un groupement hydroxyle ; particulièrement R^4 est un atome d'hydrogène,

[0272] - Z représente un groupe CH ou un atome d'azote, préférentiellement CH,

[0273] - Q- est un contre ion anionique tel que défini précédemment particulièrement halogénure tel que chlorure ou un alkylsulfate tel que méthylsulfate ou mésytyle.

[0274] Particulièrement, les colorants de formule (XIV) et (XV) sont choisis parmi le Basic Red 51, Basic Yellow 87 et Basic Orange 31 ou leurs dérivés avec Q' un contre ion anionique tel que défini précédemment, particulièrement halogénure tel que chlorure ou un alkylsulfate tel que méthylsulfate ou mésytyle.

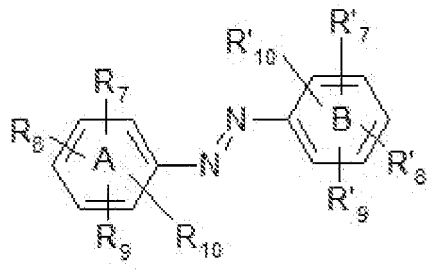
[0275] Les colorants directs peuvent être choisis parmi les colorants directs anioniques. Les colorants directs anioniques de l'invention sont des colorants communément appelés colorants directs « acides » pour leur affinité avec les substances alcalines. Par colorants directs anioniques on entend tout colorant direct comportant dans sa structure au moins un substituant CO_2R ou SO_3R avec R désignant un atome d'hydrogène ou un cation provenant d'un métal ou d'une amine, ou un ion ammonium. Les colorants

anioniques peuvent être choisis parmi les colorants directs nitrés acides, les colorants azoïques acides, les colorants aziniques acides, les colorants triarylméthaniques acides, les colorants indoaminiques acides, le colorants anthraquinoniques acides, les indigoïdes et les colorants naturels acides.

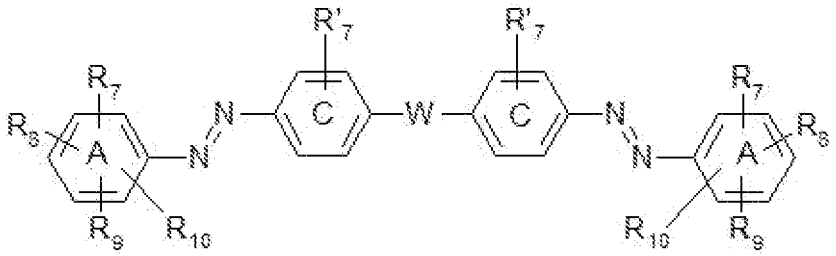
[0276] A titre de colorants acides utiles à l'invention on peut citer les colorants de formules (XVIII), (XVIII'), (XIX), (XIX'), (XX), (XX'), (XXI), (XXI'), (XXII), (XXIII), (XXIV) et (XXV) suivantes :

[0277] a) les colorants azoïques anioniques diaryle de formule (XVIII) ou (XVIII') :

(XVIII),



(XVIII'),



[0278] formules (XVIII) et (XVIII') dans lesquelles :

[0279] - R_7, R_8, R_9, R_{10}, R'_7, R'_8, R'_9 et R'_{10}, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement choisi parmi :

[0280] - alkyle ;

[0281] - alkoxy, alkylthio ;

[0282] - hydroxy, mercapto ;

[0283] - nitro, nitroso ;

[0284] - R°-C(X)-X'-, R°-X'-C(X)-, R°-X'-C(X)-X''- avec R° représentant un atome d'hydrogène, un groupement alkyle ou aryle ; X, X' et X'', identiques ou différents, représentant un atome d'oxygène, de soufre ou NR avec R représentant un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle ;

[0285] - $(O)_2S(O-)$-, M+ avec M+ représentant un atome d'hydrogène ou un contre-ion cationique ;

[0286] - (O)CO--, M+ avec M+ tel que défini précédemment ;

[0287] - R''-$S(O)_2$-, avec R'' représentant un atome d'hydrogène, un groupement alkyle, un groupement aryle, (di)(alkyl)amino, aryl(alkyl)amino ; préférentiellement un

groupement phénylamino ou phényle ;

[0288] - R'''-$S(O)_2$-X'- avec R''' représentant un groupement alkyle, aryle éventuellement substitué, X' tel que défini précédemment ;

[0289] - (di)(alkyl)amino ;

[0290] - aryl(alkyl)amino éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi i) nitro ; ii) nitroso ; iii) $(O)_2S(O-)$-, M+ et iv) alkoxy avec M+ tel que définis précédemment ;

[0291] - hétéroaryle éventuellement substitué ; préférentiellement un groupement benzo-thiazolyle ;

[0292] - cycloalkyle, notamment cyclohexyle ;

[0293] - Ar-N=N- avec Ar représentant un groupement aryle éventuellement substitué ; préférentiellement un phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements alkyle, $(O)_2S(O-)$-, M+ ou phénylamino ;

[0294] - ou alors deux groupements contigus R_7 avec R_8 ou R_8 avec R_9 ou R_9 avec R_{10} forment ensemble un groupement fusionné benzo A' ; et R'_7 avec R'_8 ou R'_8 avec R'_9 ou R'_9 avec R'_{10} forment ensemble un groupement fusionné benzo B' ; avec A' et B' éventuellement substitués par un ou plusieurs groupements choisi parmi i) nitro ; ii) nitroso ; iii) $(O)_2S(O-)$-, M+ ; iv) hydroxy ; v) mercapto ; vi) (di)(alkyl)amino ; vii) R°-C(X)-X'- ; viii) R°-X'-C(X)- ; ix) R°-X'-C(X)-X''- ; x) Ar-N=N- et xi) aryl(alkyl)amino éventuellement substitué; avec M+, R°, X, X', X'' et Ar tels que définis précédemment ;

[0295] - W représente une liaison sigma σ, un atome d'oxygène, de soufre, ou un radical divalent i) –NR- avec R tel que défini précédemment, ou ii) méthylène -C(Ra)(Rb)- avec Ra et Rb identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupement aryle, ou alors Ra et Rb forment ensemble avec l'atome de carbone qui les porte un cycloalkyle spiro ; préférentiellement W représente un atome de soufre ou Ra et Rb forment ensemble un cyclohéxyle ;

[0296] étant entendu que les formules (XVIII) et (XVIII') comprennent au moins un radical sulfonate $(O)_2S(O-)$-, M+ ou un radical carboxylate (O)CO--, M+ sur un des cycles A, A', B, B' ou C ; préférentiellement sulfonate de sodium.

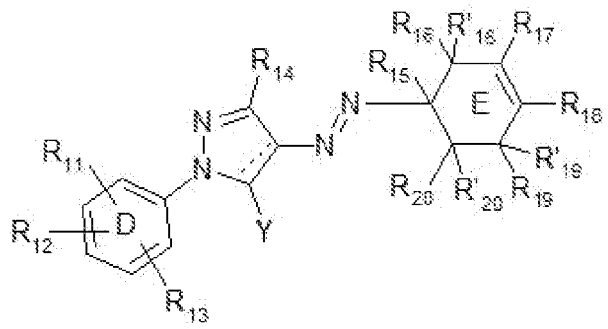
[0297] A titre d'exemple de colorants de formule (XVIII) on peut citer : Acid Red 1, Acid Red 4, Acid Red 13, Acid Red 14, Acid Red 18, Acid Red 27, Acid Red 28, Acid Red 32, Acid Red 33, Acid Red 35, Acid Red 37, Acid Red 40, Acid Red 41, Acid Red 42, Acid Red 44, Pigment red 57, Acid Red 68, Acid Red 73, Acid Red 135, Acid Red 138, Acid Red 184, Food Red 1, Food Red 13, Acid Orange 6, Acid Orange 7, Acid Orange 10, Acid Orange 19, Acid Orange 20, Acid Orange 24, Yellow 6, Acid Yellow 9, Acid Yellow 36, Acid Yellow 199, Food Yellow 3; Acid Violet 7, Acid Violet 14, Acid Blue 113, Acid Blue 117, Acid Black 1, Acid Brown 4, Acid Brown 20, Acid

Black 26, Acid Black 52, Food Black 1, Food Black 2 ; Food yellow 3 ou sunset yellow;

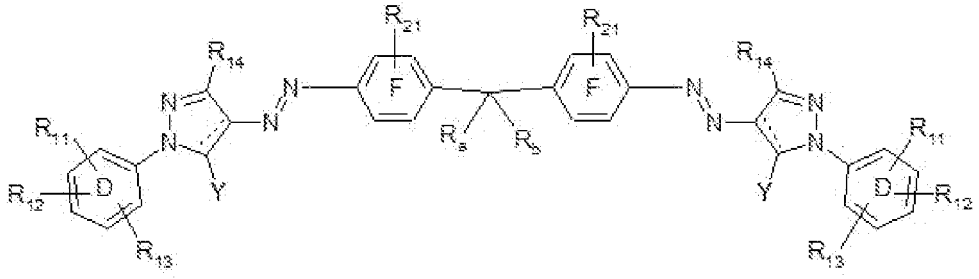
[0298] et à titre d'exemple de colorants de formule (XVIII') on peut citer : Acid Red 111, Acid Red 134, Acid yellow 38 ;

[0299] b) les colorants azo anioniques pyrrazolone de formule (XIX) et (XIX') :

(XIX),



(XIX'),



[0300] formules (XIX) et (XIX') dans lesquelles :

[0301] - R_{11}, R_{12} et R_{13}, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, d'halogène, un groupement alkyle ou $-(O)_2S(O-)$, M+ avec M+ tel que défini précédemment ;

[0302] - R_{14} représente un atome d'hydrogène, un groupement alkyle ou un groupement -C(O)O-, M+ avec M+ tel que défini précédemment ;

[0303] - R_{15} représente un atome d'hydrogène ;

[0304] - R_{16} représente un groupement oxo auquel cas R'_{16} est absent, ou alors R_{15} avec R_{16} forment ensemble une double liaison ;

[0305] - R_{17} et R_{18}, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, ou un groupement choisi parmi :

[0306] - $(O)_2S(O-)$-, M+ avec M+ tel que défini précédemment ;

[0307] - Ar-O-$S(O)_2$- avec Ar représentant un groupement aryle éventuellement substitué ; préférentiellement un phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements alkyle ;

[0308] - R_{19} et R_{20}, forment ensemble soit une double liaison, soit un groupement benzo D', éventuellement substitué ;

[0309] - R'_{16}, R'_{19} et R'_{20}, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un

groupement alkyle, ou hydroxy ;

[0310] - R_{21} représente un atome d'hydrogène, un groupement alkyle, ou alkoxy ;

[0311] - Ra et Rb identiques ou différents, sont tels que définis précédemment, préférentiellement Ra représente un atome d'hydrogène et Rb représente un groupement aryle ;

[0312] - Y représente soit un groupement hydroxy soit un groupement oxo ;

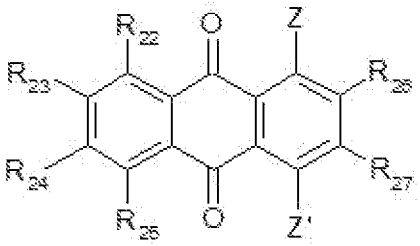
[0313] - ~~~~~ représente une simple liaison lorsque Y est groupement oxo ; et représente une double liaison lorsque Y représente un groupement hydroxy ;

[0314] étant entendu que les formules (XIX) et (XIX') comprennent au moins un radical sulfonate (O)2S(O-)-, M+ ou un radical carboxylate -C(O)O-, M+ sur un des cycles D ou E ; préférentiellement sulfonate de sodium ;

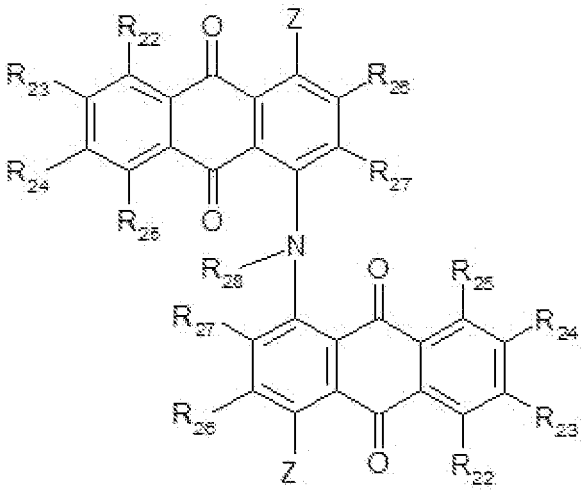
[0315] A titre d'exemple de colorants de formule (XIX) on peut citer : Acid Red 195, Acid Yellow 23, Acid Yellow 27, Acid Yellow 76, et à titre d'exemple de colorants de formule (XIX') on peut citer : Acid Yellow 17 ;

[0316] c) les colorants anthraquinones de formule (XX) et (XX') :

(XX),



(XX'),



[0317] formules (XX) et (XX') dans lesquelles :

[0318] - R_{22}, R_{23}, R_{24}, R_{25}, R_{26} et R_{27}, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, d'halogène, ou un groupement choisi parmi :

[0319] - alkyle ;

[0320] - hydroxy, mercapto ;

[0321] - alkoxy, alkylthio ;

[0322] - aryloxy ou arylthio éventuellement substitué, préférentiellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi alkyle et $(O)_2S(O-)$-, M+ avec M+ tel que défini précédemment ;

[0323] - aryl(alkyl)amino éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi alkyle et $(O)_2S(O-)$-, M+ avec M+ tel que défini précédemment ;

[0324] - (di)(alkyl)amino ;

[0325] - (di)(hydroxyalkyl)amino

[0326] - $(O)_2S(O-)$-, M+ avec M+ tel que défini précédemment ;

[0327] - Z' représente un atome d'hydrogène ou un groupement $NR_{28}R_{29}$ avec R_{28} et R_{29}, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement choisi parmi :

[0328] - alkyle ;

[0329] - polyhydroxyalkyle tel que l'hydroxyéthyle ;

[0330] - aryle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements particulièrement i) alkyle tel que le méthyle, le n-dodécyle, le n-butyle ; ii) (O)2S(O-)-, M+ avec M+ tel que défini précédemment ; iii) R°-C(X)-X'-, R°-X'-C(X)-, R°-X'-C(X)-X''- avec R°, X, X' et X'' tels que définis précédemment, préférentiellement R° représente un groupement alkyle ;

[0331] - cycloakyle, notamment cyclohéxyle ;

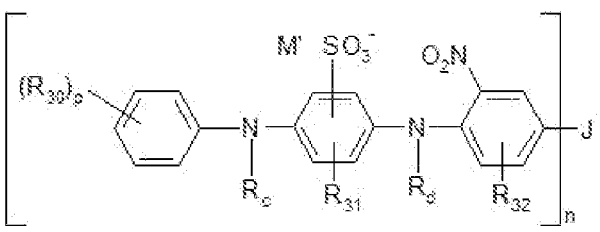
[0332] - Z représente un groupement choisi parmi hydroxy et $NR'_{28}R'_{29}$ avec R'_{28} et R'_{29}, identiques ou différents, représentent les même atomes ou groupements que R_{28} et R_{29} tels que définis précédemment ;

[0333] étant entendu que les formules (XX) et (XX') comprennent au moins un radical sulfonate $(O)_2S(O-)$-, M+ ou un radical carboxylate -C(O)O-, M+; préférentiellement sulfonate de sodium;

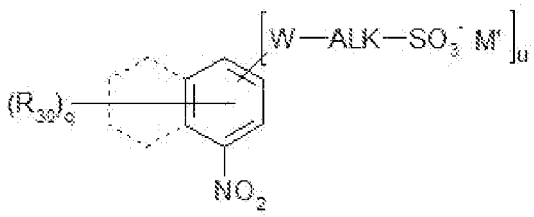
[0334] A titre d'exemple de colorants de formule (XX) on peut citer : Acid Blue 25, Acid Blue 43, Acid Blue 62, Acid Blue 78, Acid Blue 129, Acid Blue 138, Acid Blue 140, Acid Blue 251, Acid Green 25, Acid Green 41, Acid Violet 42, Acid Violet 43, Mordant Red 3 ; EXT violet N° 2 ; et à titre d'exemple de colorants de formule (XX') on peut citer : Acid Black 48 ;

[0335] d) les colorants nitrés de formule (XXI), (XXI') :

(XXI),



(XXI'),



[0336] formules (XXI) et (XXI') dans lesquelles :

[0337] - R_{30}, R_{31} et R_{32}, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, d'halogène, ou un groupement choisi parmi :

[0338] - alkyle ;

[0339] - alkoxy éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy, alkylthio éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy ;

[0340] - hydroxy, mercapto ;

[0341] - nitro, nitroso ;

[0342] - polyhalogénoalkyle ;

[0343] - R°-C(X)-X'-, R°-X'-C(X)-, R°-X'-C(X)-X''- avec R° ; X, X' et X'' tels que définis précédemment ;

[0344] - $(O)_2S(O-)$-, M+ avec M+ tel que défini précédemment ;

[0345] - (O)CO--, M+ avec M+ tel que défini précédemment ;

[0346] - (di)(alkyl)amino ;

[0347] - (di)(hydroxyalkyl)amino ;

[0348] - hétérocycloalkyle tel que pipéridino, pipérazino ou morpholino ; particulièrement R_{30}, R_{31} et R_{32} représentent un atome d'hydrogène ;

[0349] - Rc et Rd, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle ;

[0350] - W est tel que défini précédemment ; W représente particulièrement un groupement –NH– ;

[0351] - ALK représente un groupement alkylène divalent linéaire ou ramifié, en C_1-C_6 ; particulièrement ALK représente un groupement $–CH_2$-CH_2- ;

[0352] - n vaut 1 ou 2 ;

[0353] - p représente un entier compris inclusivement entre 1 et 5 ;

[0354] - q représente un entier compris inclusivement entre 1 et 4 ;

[0355] - u vaut 0 ou 1 ;

[0356] - lorsque n vaut 1, J représente un groupement nitro, ou nitroso ; particulièrement nitro ;

[0357] - lorsque n vaut 2, J représente un atome d'oxygène, de soufre, ou un radical divalent –S(O)m– avec m représentant un entier 1 ou 2 ; préférentiellement J représente un radical $–SO_2–$;

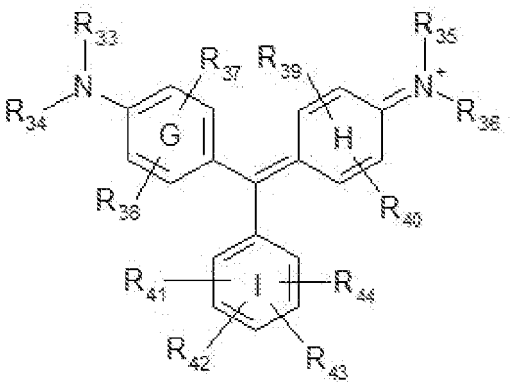
[0358] - M' représente un atome d'hydrogène ou un contre-ion cationique ;

[0359] -  présent ou absent représente un groupement benzo éventuellement substitué par un ou plusieurs groupement R_{30} tel que défini précédemment,

[0360] étant entendu que les formules (XXI) et (XXI') comprennent au moins un radical sulfonate $(O)_2S(O-)$-, M+ ou un radical carboxylate -C(O)O-, M+; préférentiellement sulfonate de sodium.

[0361] A titre d'exemple de colorants de formule (XXI) on peut citer : Acid Brown 13 ; Acid Orange 3 ; à titre d'exemple de colorants de formule (XXI') on peut citer : Acid Yellow 1, Sel de sodium de l'acide 2,4-dinitro-1-naphtol-7-sulfonique, Acide 2-pipéridino 5-nitro benzène sulfonique, Acide 2(4'-N,N(2"-hydroxyéthyl)amino-2'-nitro)aniline éthane sulfonique, Acide 4-β-hydroxyéthylamino-3-nitrobenzène sulfonique; EXT D&C yellow 7 ;

[0362] e) les colorants triarylméthane de formule (XXII) :



(XXII),

[0363] formule (XXII) dans laquelle :

[0364] - R_{33}, R_{34}, R_{35} et R_{36}, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement choisi parmi alkyle, aryle éventuellement substitué et arylalkyle éventuellement substitué ; particulièrement un groupement alkyle et benzyle éventuellement substitué par un groupement (O)mS(O-)-, M+ avec M+ et m tels que définis précédemment ;

[0365] - R_{37}, R_{38}, R_{39}, R_{40}, R_{41}, R_{42}, R_{43} et R_{44}, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement choisi parmi :

[0366] - alkyle ;

[0367] - alkoxy, alkylthio ;

[0368] - (di)(alkyl)amino ;

[0369] - hydroxy, mercapto ;

[0370] - nitro, nitroso ;

[0371] - R°-C(X)-X'-, R°-X'-C(X)-, R°-X'-C(X)-X''- avec R° représentant un atome

d'hydrogène, un groupement alkyle ou aryle ; X, X' et X'', identiques ou différents, représentant un atome d'oxygène, de soufre ou NR avec R représentant un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle ;

[0372] - $(O)_2S(O-)$-, M+ avec M+ représentant un atome d'hydrogène ou un contre-ion cationique ;

[0373] - (O)CO--, M+ avec M+ tel que défini précédemment ;

[0374] - ou alors deux groupements contigus R_{41} avec R_{42} ou R_{42} avec R_{43} ou R_{43} avec R_{44} forment ensemble un groupement fusionné benzo : I' ; avec I' éventuellement substitués par un ou plusieurs groupements choisi parmi i) nitro ; ii) nitroso ; iii) $(O)_2S(O-)$-, M+ ; iv) hydroxy ; v) mercapto ; vi) (di)(alkyl)amino ; vii) R°-C(X)-X'- ; viii) R°-X'-C(X)- ; ix) R°-X'-C(X)-X''-; avec M+, R°, X, X', X'' tels que définis précédemment ;

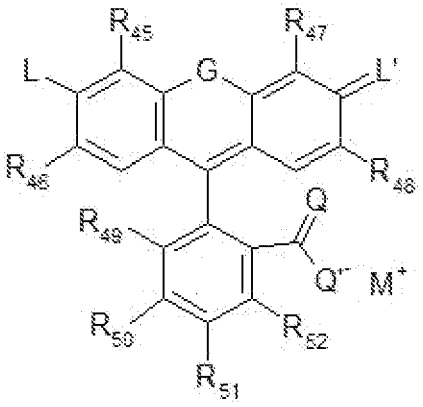
[0375] particulièrement R_{37} à R_{40} représentent un atome d'hydrogène, et R_{41} à R_{44}, identiques ou différents représentent un groupement hydroxy ou $(O)_2S(O-)$-, M+ ; et lorsque R_{43} avec R_{44} forment ensemble un groupement benzo, il est substitué préférentiellement par un groupement $(O)_2S(O-)$- ;

[0376] étant entendu qu'au moins un des cycle G, H, I ou I' comprennent au moins un radical sulfonate $(O)_2S(O-)$- ou un radical carboxylate -C(O)O- ; préférentiellement sulfonate.

[0377] A titre d'exemple de colorants de formule (XXII) on peut citer : Acid Blue 1 ; Acid Blue 3 ; Acid Blue 7, Acid Blue 9 ; Acid Violet 49 ; Acid green 3 ; Acid green 5 ; Acid Green 50.

[0378] f) les colorants dérivés du xanthène de formule (XXIII) :

(XXIII),



[0379] formule (XXIII) dans laquelle :

[0380] - R_{45}, R_{46}, R_{47} et R_{48}, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un atome d'halogène ;

[0381] - R_{49}, R_{50}, R_{51} et R_{52}, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, d'halogène, ou un groupement choisi parmi :

[0382] - alkyle ;

[0383] - alkoxy, alkylthio ;

[0384] - hydroxy, mercapto ;

[0385] - nitro, nitroso ;

[0386] - $(O)_2S(O-)$-, M+ avec M+ représentant un atome d'hydrogène ou un contre-ion cationique ;

[0387] - (O)CO--, M+ avec M+ tel que défini précédemment ;

[0388] particulièrement R_{49}, R_{50}, R_{51} et R_{52} représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène ;

[0389] - G représente un atome d'oxygène, de soufre ou un groupement NRe avec Re tel que défini précédemment ; particulièrement G représente un atome d'oxygène ;

[0390] - L représente un alcoolate O-, M+ ; un thioalcoolate S-, M+ ou un groupement NRf, avec Rf représentant un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle, et M+ tel que défini précédemment ; M+ est particulièrement du sodium ou du potassium ;

[0391] - L' représente un atome d'oxygène, de soufre ou un groupement ammonium : N+RfRg, avec Rf et Rg, identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène, un groupement alkyle, aryle éventuellement substitué ; L' représente particulièrement un atome d'oxygène ou une groupement phénylamino éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements alkyle ou (O)mS(O-)-, M+ avec m et M+ tels que défini précédemment ;

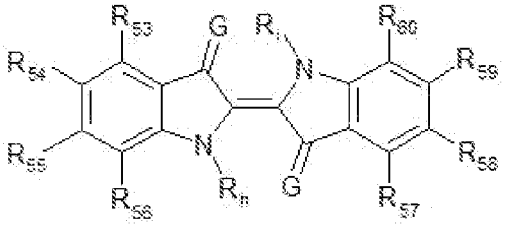
[0392] - Q et Q', identiques ou différents, représentent un atome d'oxygène ou de soufre ; particulièrement Q et Q' représentent un atome d'oxygène ;

[0393] - M+ est tel que défini précédemment.

[0394] A titre d'exemple de colorants de formule (XXIII) on peut citer : Acid Yellow 73 ; Acid Red 51 ; Acid Red 52, Acid Red 87 ; Acid Red 92 ; Acid Red 95 ; Acid Violet 9 ;

[0395] g) les colorants dérivés d'indole de formule (XXIV) :

(XXIV),



[0396] formule (XXIV) dans laquelle :

[0397] - R_{53}, R_{54}, R_{55}, R_{56}, R_{57}, R_{58}, R_{59} et R_{60}, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement choisi parmi :

[0398] - alkyle ;

[0399] - alkoxy, alkylthio ;

[0400] - hydroxy, mercapto ;

[0401] - nitro, nitroso ;

[0402] - R°-C(X)-X'-, R°-X'-C(X)-, R°-X'-C(X)-X''- avec R° représentant un atome d'hydrogène, un groupement alkyle ou aryle ; X, X' et X'', identiques ou différents, représentant un atome d'oxygène, de soufre ou NR avec R représentant un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle ;

[0403] - $(O)_2S(O-)$-, M+ avec M+ représentant un atome d'hydrogène ou un contre-ion cationique ;

[0404] - (O)CO--, M+ avec M+ tel que défini précédemment ;

[0405] - G représente un atome d'oxygène, de soufre ou un groupement NRe avec Re tel que défini précédemment ; particulièrement G représente un atome d'oxygène ;

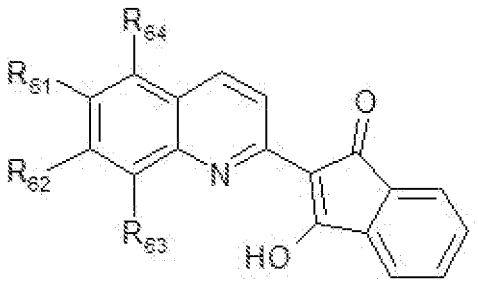
[0406] - Ri et Rh, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle ;

[0407] étant entendu que la formule (XXIV) comprend au moins un radical sulfonate (O)2S(O-)-, M+ ou un radical carboxylate -C(O)O-, M+; préférentiellement sulfonate de sodium.

[0408] A titre d'exemple de colorants de formule (XXIV) on peut citer : Acid Blue 74 ;

[0409] h) les colorants dérivés de quinoléine de formule (XXV) :

(XXV),



[0410] formule (XXV) dans laquelle :

[0411] - R_{61} représente un atome d'hydrogène, d'halogène ou un groupement alkyle ;

[0412] - R_{62}, R_{63}, et R_{64}, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement $(O)_2S(O-)$-, M+ avec M+ représentant un atome d'hydrogène ou un contre-ion cationique ;

[0413] ou alors R_{61} avec R_{62}, ou R_{61} avec R_{64}, forment ensemble un groupement benzo éventuellement substitué par un ou plusieurs groupement $(O)_2S(O-)$-, M+ avec M+ représentant un atome d'hydrogène ou un contre-ion cationique ;

[0414] étant entendu que la formule (XXV) comprend au moins un radical sulfonate $(O)_2S(O-)$-, M+ préférentiellement sulfonate de sodium.

[0415] A titre d'exemple de colorants de formule (XXV) on peut citer : Acid Yellow 2, Acid Yellow 3 et Acid Yellow 5.

[0416] Parmi les colorants directs naturels utilisables selon l'invention, on peut citer la lawsone, la juglone, l'alizarine, la purpurine, l'acide carminique, l'acide kermésique, la

purpurogalline, le protocatéchaldéhyde, l'indigo, l'isatine, la curcumine, la spinulosine, l'apigénidine, les orcéines. On peut également utiliser les extraits ou décoctions contenant ces colorants naturels et notamment les cataplasmes ou extraits à base de henné.

[0417] De préférence, les colorants directs sont choisis parmi les colorants directs anioniques.

[0418] Le ou les agents colorants peuvent être présents en une quantité totale allant de 0,001 à 20 % en poids, de préférence de 0,005 à 15 % en poids par rapport au poids total de la composition C, de préférence le ou les agents colorants sont choisis parmi les pigments.

[0419] Le ou les pigments peuvent être présents en une quantité totale allant de 0,05 à 20 % en poids, de préférence de 0,1 à 15 % en poids, mieux de 0,5 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition C.

[0420] Le ou les colorants directs peuvent être présents en une quantité totale allant de 0,001 à 10 % en poids, de préférence de 0,005 à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition C.

Agent épaississant anionique non carboxylique

[0421] La composition C employée dans le cadre du procédé selon l'invention peut comprendre en outre au moins un agent épaississant anionique non carboxylique.

[0422] On entend au sens de la présente invention par « agent non carboxylique » un agent qui ne comprend pas de fonction acide carboxylique (-COOH) ou carboxylate ($-COO^-$).

[0423] Par agent épaississant, on entend au sens de la présente invention un composé qui augmente la viscosité d'une composition dans laquelle il est introduit à une concentration de 0,05 % en poids par rapport au poids total de la composition, d'au moins 20 cps, de préférence d'au moins 50 cps, à température ambiante (25°C), à pression atmosphérique et à un taux de cisaillement de 1 s^{-1} (la viscosité peut être mesurée à l'aide d'un viscosimètre cône/plan, Rhéomètre Haake R600 ou analogue).

[0424] De préférence, le ou les agents épaississants anioniques non carboxyliques sont choisis parmi les polymères anioniques non carboxyliques, plus préférentiellement parmi les polymères anioniques à groupement(s) sulfonique(s).

[0425] Par polymère anionique, on entend au sens de l'invention un polymère comprenant un ou plusieurs groupements anioniques ou anionisables et ne comprenant pas de groupement cationique ou cationisable.

[0426] Avantageusement, le ou les agent(s) épaississant(s) anionique(s) non carboxylique(s) sont choisis parmi les polymères anioniques comportant au moins un monomère à insaturation éthylénique à groupement sulfonique, sous forme libre ou partiellement ou totalement neutralisée.

[0427] Ces polymères peuvent être réticulés ou non-réticulés. Ils sont de préférence

réticulés.

[0428] Ces polymères peuvent être associatifs ou non, de préférence non associatifs.

[0429] Il est rappelé que les « polymères associatifs » sont des polymères capables, dans un milieu aqueux, de s'associer réversiblement entre eux ou avec d'autres molécules.

[0430] Leur structure chimique comprend plus particulièrement au moins une zone hydrophile et au moins une zone hydrophobe.

[0431] Par « groupement hydrophobe », on entend un radical ou polymère à chaîne hydrocarbonée, saturée ou non, linéaire ou ramifiée, comprenant au moins 8 atomes de carbone, de préférence de 10 à 30 atomes de carbone, en particulier de 12 à 30 atomes de carbone et plus préférentiellement de 18 à 30 atomes de carbone.

[0432] Préférentiellement, le groupement hydrocarboné provient d'un composé monofonctionnel. A titre d'exemple, le groupement hydrophobe peut être issu d'un alcool gras tel que l'alcool stéarylique, l'alcool dodécylique, l'alcool décylique. Il peut également désigner un polymère hydrocarboné tel que par exemple le polybutadiène.

[0433] Les monomères à insaturation éthylénique à groupement sulfonique sont choisis notamment parmi l'acide vinylsulfonique, l'acide styrènesulfonique, les acides (méth)acrylamido(C_1-C_{22})alkylsulfoniques, les acides N-(C_1-C_{22})alkyl(méth)acrylamido-(C_1-C_{22})alkylsulfoniques comme l'acide undécyl-acrylamido-méthane-sulfonique ainsi que leurs formes partiellement ou totalement neutralisées.

[0434] Plus préférentiellement, on utilisera les acides (méth)acrylamido(C_1-C_{22}) alkylsulfoniques tels que par exemple l'acide acrylamido-méthane-sulfonique, l'acide acrylamido-éthane-sulfonique, l'acide acrylamido-propane-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique, l'acide méthacrylamido-2-méthylpropane-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-n-butane-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-2,4,4-triméthylpentane-sulfonique, l'acide 2-méthacrylamido-dodécyl-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-2,6-diméthyl-3-heptane-sulfonique ainsi que leurs formes partiellement ou totalement neutralisées.

[0435] Plus particulièrement, on utilisera l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique (AMPS) ainsi que ses formes partiellement ou totalement neutralisées.

[0436] Parmi les copolymères d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique, on peut citer les copolymères réticulés d'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propane sulfonique et d'acrylamide partiellement ou totalement neutralisés, et on peut citer en particulier le produit décrit dans l'exemple 1 du document EP 503 853 et l'on pourra se reporter à ce document pour ce qui a trait à ces polymères.

[0437] On peut également citer les copolymères d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique ou ses sels et d'acrylate d'hydroxyéthyle, tel que le composé vendu sous la

dénomination Sepinov EMT 10 par la société SEPPIC (nom INCI : hydroxyethylacrylate/sodium acryloyldimethyl taurate copolymer).

[0438] Les polymères d'AMPS associatifs peuvent notamment être choisis parmi les polymères associatifs statistiques d'AMPS modifiés par réaction avec une n-monoalkylamine ou une di-n-alkylamine en C_6-C_{22}, et tels que ceux décrits dans la demande de brevet WO 00/31154 (faisant partie intégrante du contenu de la description). Ces polymères peuvent également contenir d'autres monomères hydrophiles éthyléniquement insaturés choisis par exemple parmi les dérivés d'acides (méth)acryliques, tels que leurs esters obtenus avec des monoalcools ou des mono- ou poly- alkylèneglycols, les (méth)acrylamides, la vinylpyrrolidone, ou les mélanges de ces composés.

[0439] Les polymères préférés de cette famille sont choisis parmi les copolymères associatifs d'AMPS et d'au moins un monomère hydrophobe à insaturation éthylénique.

[0440] Ces mêmes copolymères peuvent contenir en outre un ou plusieurs monomères éthyléniquement insaturés ne comportant pas de chaîne grasse tels que les les dérivés d'acides (méth)acryliques, notamment leurs esters obtenus avec des monoalcools ou des mono- ou poly- alkylèneglycols, les (méth)acrylamides, la vinylpyrrolidone, ou les mélanges de ces composés.

[0441] Ces copolymères sont décrits notamment dans la demande de brevet EP-A-750899, le brevet US 5089578 et dans les publications de Yotaro Morishima suivantes :

[0442] - « Self-assembling amphiphilic polyelectrolytes and their nanostructures - Chinese Journal of Polymer Science Vol. 18, N°40, (2000), 323-336. » ;

[0443] - « Miscelle formation of random copolymers of sodium 2-(acrylamido)-2-methylpropanesulfonate and a non-ionic surfactant macromonomer in water as studied by fluorescence and dynamic light scattering - Macromolecules, Vol. 33, N° 10 (2000), 3694-3704 » ;

[0444] - « Solution properties of miscelle networks formed by non-ionic moieties covalently bound to an polyelectrolyte: salt effects on rheological behavior - Langmuir, , Vol. 16, N°12, (2000) 5324-5332 » ;

[0445] - « Stimuli responsive amphiphilic copolymers of sodium 2-(acrylamido)-2-methylpropanesulfonate and associative macromonomers - Polym. Preprint, Div. Polym. Chem., 40(2), (1999), 220-221 ».

[0446] Parmi ces polymères, on peut citer :

[0447] - les copolymères réticulés ou non réticulés, neutralisés ou non, comportant de 15 à 60% en poids de motifs AMPS et de 40 à 85% en poids de motifs (C_8-C_{16})alkyl(méth)acrylamide ou de motifs (C_8-C_{16})alkyl(méth)acrylate par rapport au polymère, tels que ceux décrits dans la demande EP-A750 899 ;

[0448] - les terpolymères comportant de 10 à 90% en mole de motifs acrylamide, de 0,1 à

10% en mole de motifs AMPS et de 5 à 80% en mole de motifs n-(C_6-C_{18})alkylacrylamide, tels que ceux décrits dans le brevet US- 5089578.

[0449] On peut également citer les copolymères d'AMPS totalement neutralisé et de méthacrylate de dodécyle ainsi que les copolymères d'AMPS et de n-dodécylméthacrylamide non-réticulés et réticulés, tels que ceux décrits dans les articles de Morishima cités ci-dessus.

[0450] De préférence, le ou les agents épaississants anioniques non carboxyliques sont choisis parmi le copolymère 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonate de sodium / hydroxyéthylacrylate, commercialisé par la société SEPPIC (nom INCI : hydroxyethylacrylate/sodium acryloyldimethyl taurate copolymer).

[0451] Avantageusement, la quantité totale du ou des agent(s) épaississant(s) anionique(s) non carboxylique(s) va de 0,01 à 20% en poids, de préférence de 0,1 à 10% en poids, mieux de 0,1 à 5% en poids, et mieux encore de 0,1 à 3% en poids, par rapport au poids total de la composition C.

Composé ayant au moins une fonction carboxylique

[0452] La composition C employée dans le cadre du procédé selon l'invention peut comprendre en outre au moins un composé ayant au moins une fonction carboxylique.

[0453] De préférence, le composé ayant au moins une fonction carboxylique est choisi parmi les copolymères acryliques siliconés, les polyuréthanes, les polymères acryliques et leurs mélanges.

Polyuréthanes et polymères acryliques

[0454] Selon un mode de réalisation préféré, la composition C comprend au moins un composé ayant au moins une fonction carboxylique choisi parmi les polyuréthanes, les polymères acryliques et leurs mélanges.

[0455] De préférence, le ou les composés ayant au moins une fonction carboxylique sont sous forme de dispersions aqueuses de particules de polymère(s) choisi(s) parmi les polyuréthanes, les polymères acryliques, et leurs mélanges.

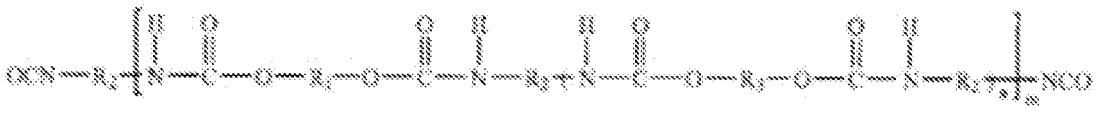
[0456] De préférence, la composition C comprend au moins un composé ayant au moins une fonction carboxylique sous forme de dispersions aqueuses de particules de polyuréthanes, de polymères acryliques, et leurs mélanges.

[0457] La ou les dispersions peuvent être de simples dispersions dans le milieu aqueux de la composition cosmétique. A titre de cas particulier de dispersions, on peut citer les latex.

[0458] La ou les dispersions aqueuses de particules de polymères peuvent être choisies parmi les dispersions aqueuses de particules de polyuréthane.

[0459] Plus particulièrement, le ou les polyuréthanes présents dans les dispersions aqueuses utilisées dans la présente invention sont issus de la réaction de

[0460] - un prépolymère de formule (A) suivante :



[0461] (A),

[0462] dans laquelle

[0463] - R_1 représente un radical bivalent d'un composé dihydroxylé ;

[0464] - R_2 représente un radical d'un polyisocyanate aliphatique ou cycloaliphatique ;

[0465] - R_3 représente un radical d'un diol à bas poids moléculaire, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes ioniques ;

[0466] - n représente un entier allant de 1 à 5, et

[0467] - m est supérieur à 1 ;

[0468] - au moins un extendeur de chaîne selon la formule (B) suivante :

[0469] $H_2N\text{-}R_4\text{-}NH_2$ (B),

[0470] dans laquelle R_4 représente un radical alkylène ou d'oxyde d'alkylène qui n'est pas substitué par un ou plusieurs groupes ioniques ou potentiellement ioniques ; et

[0471] - au moins un extendeur de chaîne selon la formule (C) suivante :

[0472] $H_2N\text{-}R_5\text{-}NH_2$ (C),

[0473] dans laquelle R_5 représente un radical alkylène substitué par un ou plusieurs groupes ioniques ou potentiellement ioniques.

[0474] Parmi les composés dihydroxylés utilisables selon la présente invention, on peut notamment citer les composés ayant deux groupes hydroxy et un poids moléculaire en nombre d'environ 700 à environ 16 000, et de préférence d'environ 750 à environ 5000. A titre d'exemple de composés dihydroxylés ayant un haut poids moléculaire, on peut citer les polyesters de polyol, les polyéthers de polyol, les polycarbonates polyhydroxylés, les polyacétates polyhydroxylés, les polyacrylates polyhydroxylés, les polyesters d'amide polyhydroxylés, les polyalkadiènes polyhydroxylés, les polythioéthers polyhydroxylés et leurs mélanges. De préférence, les composés hydroxylés sont choisis parmi les polyesters de polyol, les polyéthers de polyol, les polycarbonates polyhydroxylés et leurs mélanges.

[0475] Les polyisocyanates utilisables selon la présente invention sont notamment choisis parmi les diisocyanates organiques ayant un poids moléculaire d'environ 112 à 1000, et de préférence d'environ 140 à 400.

[0476] De préférence, les polyisocyanates sont choisis parmi les diisocyanates et plus particulièrement parmi ceux représentés par la formule générale $R_2(NCO)_2$, dans laquelle R_2 représente un groupe hydrocarboné aliphatique divalent ayant de 4 à 18 atomes de carbone, un groupe hydrocarboné cycloaliphatique divalent ayant de 5 à 15 atomes de

carbone, un groupe hydrocarboné araliphatique divalent ayant de 7 à 15 atomes de carbone ou un groupe hydrocarboné aromatique divalent ayant 6 à 15 atomes de carbone.

[0477] De préférence, R_2 représente un diisocyanate organique. A titre d'exemple de diisocyanates organiques, on peut notamment choisir le diisocyanate de tétraméthylène, le diisocyanate de 1,6-hexaméthylène, le diisocyanate de dodécaméthylène, le 1,3-diisocyanatocyclohexane, le 1,4-diisocyanatocyclohexane, l'isocyanate de 3-isocyanatométhyle-3,5,5-triméthylcyclohexane (diisocyanate d'isophorone ou IPDI), le bis-(4-isocyanatocyclohexyl)-méthane, le 1,3-bis(isocyanatométhyl)-cyclohexane, le 1,4-bis(isocyanatométhyl)-cyclohexane, le bis-(4-isocyanato-3-méthyl-cyclohexyl)-méthane, les isomères du diisocyanate de toluène (TDI) tels que le 2,4-diisocyanate de toluène, le 2,6-diisocyanate de toluène et leurs mélanges, le diisocyanate de toluène hydrogéné, le 4,4'-diisocyanate diphényl méthane et les mélanges avec ses isomères 2,4-diisocyanate de diphénylméthane et éventuellement 2,2'-diisocyanate de diphénylméthane, diisocyanate-1,5 de naphthalène, et leurs mélanges.

[0478] De préférence, les diisocyanates sont des diisocyanates aliphatiques et cycloaliphatiques, et sont plus préférentiellement choisis parmi le diisocyanate de 1,6-hexaméthylène, l'isocyanate de 3-isocyanatométhyle-3,5,5-triméthylcyclohexane et leurs mélanges.

[0479] Par « *diol à bas poids moléculaire* », on entend, selon la présente invention, un diol ayant un poids moléculaire d'environ 62 à 700, et de préférence de 62 à 200. Ces diols peuvent comprendre des groupes aliphatiques, alicycliques ou aromatiques. De préférence, ils ne comprennent que des groupes aliphatiques.

[0480] De préférence, R_3 représente un diol à bas poids moléculaire, ayant plus de 20 atomes de carbones, plus préférentiellement choisi parmi l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le propane 1,2-diol, le propane 1,3-diol, le butane 1,4-diol, le butylène 1,3-glycol, le néopentyl glycol, le buthyl-éthyl-propane diol, le cyclohexane diol, le 1,4-cyclohexane diméthanol, l'hexane 1,6-diol, le bisphénol A (2,2-bis(4-hydroxyphényle)propane), le bisphénol A hydrogéné (2,2-bis(4-hydroxycyclohexyle)propane), et leurs mélanges.

[0481] Les diols à bas poids moléculaire peuvent éventuellement comprendre des groupes ioniques ou potentiellement ioniques. Des exemples de diols à bas poids moléculaire contenant des groupes ioniques ou potentiellement ioniques sont notamment décrits dans le brevet US 3 412 054. De tels composés sont de préférence choisis parmi l'acide diméthylol butanoïque, l'acide diméthylol propionique, les diols de polycaprolactone contenant un groupe carboxyle et leurs mélanges.

[0482] Si des diols de poids moléculaire inférieur contenant des groupes ioniques ou poten-

tiellement ioniques sont utilisés, ils sont de préférence utilisés en une quantité telle que moins de 0,30 méq de COOH par gramme de polyuréthane dans la dispersion de polyuréthane sont présents.

[0483] Le prépolymère est allongé à l'aide de deux familles d'extendeurs de chaîne. La première famille d'extendeurs de chaîne correspond aux composés de formule générale (B).

[0484] Les extendeurs de chaîne de formule (B) sont de préférence choisis parmi les alkylènes diamines, telles que l'hydrazine, l'éthylènediamine, la propylènediamine, la 1,4-butylènediamine, la pipérazine ; les diamines d'oxyde d'alkylène, telles que la 3-{2-[2-(3-aminopropoxy)éthoxy]- éthoxy}propylamine (également appelée dipropylamine diéthylèneglycol ou DPA-DEG disponible chez Tomah Products, Milton, Wis.), la 2-méthyl-1,5-pentanediamine (Dytec A de DuPont), l'hexane diamine, l'isophorone diamine, la 4,4-méthylènedi- (cyclohexylamine), les éther-amines de la série DPA disponibles chez Tomah Products, Milton, Wis., tel que le dipropylamine propylèneglycol, le dipropylamine dipropylèneglycol, le dipropylamine tripropylèneglycol, le dipropylamine poly(propylène glycol), le dipropylamine éthylèneglycol, le dipropylamine poly(éthylène glycol), le dipropylamine 1,3-propane diol, le dipropylamine 2-méthyl-1,3-propane diol, le dipropylamine 1,4-butane diol, le dipropylamine 1,3-butane diol, le dipropylamine 1,6-hexane diol et le dipropylamine cyclohexane-1,4-diméthanol ; et leurs mélanges.

[0485] La deuxième famille d'extendeurs de chaîne correspond aux composés de formule générale (C). De tels composés ont de préférence un groupe ionique ou potentiellement ionique et deux groupes pouvant réagir avec les groupes isocyanates. De tels composés peuvent éventuellement comprendre deux groupes réactifs avec les groupes isocyanates et un groupe ionique ou capable de former un groupe ionique.

[0486] Le groupe ionique ou potentiellement ionique peut de préférence être choisi parmi les groupes ammonium ternaire ou quaternaire ou les groupes convertibles en de tels groupes, un groupe carboxyle, un groupe carboxylate, un groupe acide sulfonique et un groupe sulfonate. La conversion, au moins partielle, des groupes convertibles en sel de groupes ammonium ternaire ou quaternaire peut avoir lieu avant ou pendant le mélange avec de l'eau.

[0487] Les extendeurs de chaîne de formule (C) sont de préférence choisis parmi les diaminosulfonates, comme par exemple le sel de sodium de l'acide N-(2-aminoéthyl)-2-aminoéthane sulfonique (AAS), le sel de sodium de l'acide N-(2-aminoéthyl)-2-aminopropionique, et leurs mélanges.

[0488] Le polyuréthane utilisable selon la présente invention peut éventuellement comprendre en outre des composés qui sont respectivement situés aux extrémités des chaînes et terminent lesdites chaînes (terminateurs de chaîne). De tels composés sont

notamment décrits dans les brevets U.S. 7 445 770 et/ou U.S. 7 452 770.

[0489] De préférence, la dispersion aqueuse de particules de polyuréthane a une viscosité inférieure à 2000 mPa.s à 23°C, plus préférentiellement inférieure à 1500, et mieux encore inférieure à 1000. De manière encore plus préférée, la dispersion aqueuse de polyuréthane a une température de transition vitreuse inférieure à 0°C.

[0490] De manière également préférée, la dispersion aqueuse de polyuréthane a une teneur en polyuréthane (ou matière active, ou matière sèche) sur la base du poids de la dispersion de 20 à 60% en poids, plus préférentiellement de 25 à 55% en poids et mieux encore de 30 à 50% en poids. On entend par là que la teneur en polyuréthanne (matière sèche) de la dispersion aqueuse est de préférence de 20% à 60% en poids, plus préférentiellement de 25% à 55% en poids et mieux encore de 30% à 50% en poids, par rapport au poids total de la dispersion.

[0491] De manière également préférée, la dispersion aqueuse de particules de polyuréthane a une température de transition vitreuse (Tg) égale ou inférieure à -25°C, de préférence inférieure à -35°C, et plus préférentiellement inférieure à -40°C.

[0492] Les particules de polyuréthane peuvent avoir un diamètre moyen allant jusqu'à environ 1000 nm, par exemple d'environ 50 nm à environ 800 nm, mieux d'environ 100 nm à environ 500 nm. Ces tailles de particules peuvent être mesurées avec un granulomètre laser (par exemple Brookhaven BI90).

[0493] A titre d'exemple non limitatif de dispersions aqueuses de polyuréthane, on peut citer celles vendues sous la dénomination Baycusan® par Bayer telles que, par exemple, Baycusan® C1000 (nom INCI: polyuréthane-34), Baycusan® C1001 (nom INCI: polyuréthane-34), Baycusan® C1003 (nom INCI: polyuréthane-32), Baycusan® C1004 (nom INCI: polyuréthane-35) et Baycusan® C1008 (nom INCI: polyuréthane-48).

[0494] On pourra aussi citer les dispersions aqueuses de polyuréthane de l'acide isophtalique / copolymère d'acide adipique / hexylèneglycol / néopentylglycol / diméthylol Acide / isophorone-diisocyanate (nom INCI: Polyurethane-1, tel que Luviset® PUR, BASF), le polyuréthane de polycarbonate, de polyuréthane et de polyuréthane aliphatique de polyester aliphatique (tels que la série NEOREZ®, DSM, tel que NEOREZ® R989, NEOREZ® et R-2202).

[0495] Selon un mode de réalisation préféré, la dispersion aqueuse de particules de polyuréthane peut être choisie parmi les dispersions aqueuses de particules de composés ayant pour nom INCI polyuréthane-35 ou les composés ayant pour nom INCI polyuréthane-34.

[0496] De préférence, le ou les composés ayant au moins une fonction carboxylique sont sous forme de dispersions aqueuses de particules de polymères acryliques, plus préférentiellement sous forme de dispersions aqueuses de particules de polymères acryliques filmogènes.

[0497] Par « *polymère* », on entend au sens de l'invention un composé correspondant à la répétition d'un ou plusieurs motifs (ces motifs étant issus de composés appelés monomères). Ce ou ces motifs sont répétés au moins deux fois et de préférence au moins 3 fois.

[0498] Par « *polymère filmogène* », on entend un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un film macroscopiquement continu sur un support, notamment sur les cheveux, et de préférence un film cohésif.

[0499] Par « *polymère acrylique* », on entend au sens de la présente invention un polymère synthétisé à partir d'au moins un monomère choisi parmi acide (méth)acrylique et/ou ester d'acide (méth)acrylique et/ou amide d'acide (méth)acrylique.

[0500] Le ou les motifs issus des monomères acide (méth)acrylique du polymère peut (peuvent) éventuellement se présenter sous forme de sel(s), notamment de métal alcalin, de métal alcalino terreux, d'ammonium ou de base organique.

[0501] Les esters de l'acide (méth)acrylique (encore appelés les (méth)acrylates) sont avantageusement choisis parmi les (méth)acrylates d'alkyle, en particulier d'alkyle en C_1 à C_{30}, de préférence en C_1 à C_{20}, mieux en C_1 à C_{10}, des (méth)acrylates d'aryle, en particulier d'aryle en C_6 à C_{10}, des (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, en particulier d'hydroxyalkyle en C_2 à C_6.

[0502] Parmi les (méth)acrylates d'alkyle, on peut citer le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'éthyle, le (méth)acrylate de butyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate d'éthyl-2 hexyle, le (méth)acrylate de lauryle, le (méth)acrylate de cyclohexyle.

[0503] Parmi les (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, on peut citer l'acrylate d'hydroxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate d'hydroxyéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxypropyle.

[0504] Parmi les (méth)acrylates d'aryle, on peut citer l'acrylate de benzyle et l'acrylate de phényle.

[0505] Les esters de l'acide (méth)acrylique particulièrement préférés sont les (méth)acrylates d'alkyle, de préférence d'alkyle en C_1 à C_{30}, plus préférentiellement en C_1 à C_{20}, encore mieux en C_1 à C_{10}, et encore plus particulièrement en C_1 à C_4.

[0506] Selon la présente invention, le groupement alkyle des esters peut être fluoré, voire perfluoré, c'est-à-dire qu'une partie ou la totalité des atomes d'hydrogène du groupement alkyle sont substitués par des atomes de fluor.

[0507] Comme amides de l'acide (méth)acrylique, on peut par exemple citer les (méth)acrylamides, ainsi que les N-alkyl (méth)acrylamides, en particulier d'alkyl en C_2 à C_{12}. Parmi les N-alkyl (méth)acrylamides, on peut citer le N-éthyl acrylamide, le N-t-butyl acrylamide, le N-t-octyl acrylamide et le N-undécylacrylamide.

[0508] Le polymère acrylique selon l'invention peut être un homopolymère ou un co-

polymère, avantageusement un copolymère, encore mieux un copolymère d'acide (méth)acrylique et d'esters d'acide (méth)acrylique.

[0509] De préférence, le ou les polymères acryliques selon l'invention comprennent un ou plusieurs motifs issus des monomères suivants :

[0510] a) acide (méth)acrylique ; et

[0511] b) (méth)acrylate d'alkyle en C_1 à C_{30}, plus préférentiellement en C_1 à C_{20}, encore mieux en C_1 à C_{10}, et encore plus particulièrement en C_1 à C_4.

[0512] De préférence, la dispersion aqueuse de particules de polymères acryliques ne comprend pas de tensioactif.

[0513] On entend par le terme « *tensioactif* » tout agent capable de modifier la tension superficielle entre deux surfaces.

[0514] Parmi les polymères acryliques selon l'invention, on peut citer les copolymères d'acide (méth)acrylique et de (méth)acrylate de méthyle ou d'éthyle, en particulier les copolymères d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle tels que le composé vendu sous la dénomination commerciale LUVIMER MAE par la société BASF, ou le composé Polyacrylate-2 crosspolymer vendu sous la dénomination commerciale FIXATE SUPERHOLD POLYMER par la société LUBRIZOL, ou le composé Acrylate Copolymer vendu sous la dénomination commerciale DAITOSOL 3000VP3 par la société DAITO KASEI KOGYO, ou encore le composé Acrylate Copolymer vendu sous la dénomination commerciale DAITOSOL 3000SLPN-PE1 par la société DAITO KASEI KOGYO.

[0515] Le polymère acrylique peut optionnellement comprendre un ou plusieurs monomères additionnels, différents des monomères acide (méth)acrylique et/ou ester d'acide (méth)acrylique et/ou amide d'acide (méth)acrylique.

[0516] A titre de monomère additionnel, on citera par exemple les monomères styréniques, en particulier le styrène et l'alpha-méthylstyrène, et de préférence le styrène.

[0517] En particulier, le polymère acrylique peut être un copolymère styrène/(méth)acrylate, et notamment un polymère choisi parmi les copolymères issus de la polymérisation d'au moins un monomère styrénique et au moins un monomère (méth)acrylate d'alkyle en C_1 à C_{20}, de préférence en C_1 à C_{10}.

[0518] Le monomère (méth)acrylate d'alkyle en C_1 à C_{10} peut être choisi parmi l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate d'hexyle, l'acrylate d'octyle, l'acrylate de 2-éthyle hexyle.

[0519] Comme polymère acrylique, on peut citer les copolymères styrène/(méth)acrylate(s) commercialisés sous la dénomination JONCRYL 77 par la société BASF, sous la dénomination YODOSOL GH41F par la société AKZO NOBEL et sous la dénomination SYNTRAN 5760 CG par la société INTERPOLYMER.

[0520] De préférence, la composition C comprend au moins une dispersion aqueuse de

particules de polymères acryliques.

[0521] Plus préférentiellement, la composition C comprend au moins une dispersion aqueuse de particules de polymères acryliques comprenant un ou plusieurs motifs issus des monomères suivants :

[0522] a) acide (méth)acrylique; et

[0523] b) (méth)acrylate d'alkyle en C_1 à C_{30}, plus préférentiellement en C_1 à C_{20}, encore mieux en C_1 à C_{10}, et encore plus particulièrement en C_1 à C_4.

[0524] De préférence, la dispersion aqueuse de particules de polymère acrylique a une teneur en polymère acrylique (ou matière active, ou matière sèche) sur la base du poids de la dispersion de 20 à 60% en poids, plus préférentiellement de 22 à 55% en poids et mieux encore de 25 à 50% en poids.

Copolymère acrylique siliconé

[0525] Selon un mode de réalisation particulier, le ou les composés ayant au moins une fonction carboxylique sont choisis parmi les copolymères acryliques siliconés.

[0526] De préférence, ledit ou lesdits copolymères acryliques siliconés comprennent :

[0527] - au moins un motif acrylique ou méthacrylique ou crotonique ; et

[0528] - au moins un motif polydiméthylsiloxane (PDMS).

[0529] On entend au sens de la présente invention par « polydiméthylsiloxanes » (appelé aussi en abréviation, PDMS), en conformité avec l'acceptation générale, tout polymère ou oligomère organosilicié à structure linéaire, de poids moléculaire variable, obtenus par polymérisation et/ou polycondensation de silanes convenablement fonctionnalisés, et constitués pour l'essentiel par une répétition de motifs principaux dans lesquels les atomes de silicium sont reliés entre eux par des atomes d'oxygène (liaison siloxane Si-O-Si), comportant des radicaux méthyle directement liés par l'intermédiaire d'un atome de carbone sur lesdits atomes de silicium.

[0530] Les chaînes PDMS pouvant être utilisées pour obtenir le copolymère utilisé selon l'invention comportent au moins un groupe radical polymérisable, de préférence situé sur au moins l'une des extrémités de la chaîne, c'est-à-dire que le PDMS peut avoir par exemple un groupe radical polymérisable sur chacune des deux extrémités de la chaîne ou avoir un groupe radical polymérisable sur une extrémité de la chaîne et un groupement terminal triméthylsilyle sur l'autre extrémité de la chaîne.

[0531] Par groupe radical polymérisable, on entend un radical apte à polymériser avec d'autres groupes radicaux polymérisables ou monomères. De préférence, le motif polydiméthylsiloxane comprend au moins un groupe radical polymérisable.

[0532] De préférence, le groupe radical polymérisable comprend au moins un groupement vinylique.

[0533] De préférence, le motif polydiméthylsiloxane (PDMS) comprend au moins un groupe radical polymérisable comprenant au moins un groupement vinylique, de préférence au

moins deux groupes radicaux polymérisables comprenant au moins un groupement vinylique, de préférence situé sur au moins l'une des extrémités de la chaîne.

[0534] Comme indiqué précédemment, ledit ou lesdits copolymères acryliques siliconés comprennent de préférence au moins un motif acrylique ou méthacrylique ou crotonique, c'est-à-dire au moins un motif comprenant un groupement carboxylique.

[0535] On entend par « groupement carboxylique » un groupement fonctionnel COOH ou COO^-, le contre-ion du groupement COO^- pouvant être choisi parmi les métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux, les ammoniums quaternaires.

[0536] De préférence, ledit ou lesdits copolymères acryliques siliconés comprennent :

[0537] - au moins un motif acrylique ou méthacrylique ou crotonique, et au moins un motif ester acrylique ou ester méthacrylique ou ester vinylique ; et

[0538] - au moins un motif polydiméthylsiloxane (PDMS).

[0539] Plus préférentiellement, la composition comprend un ou plusieurs copolymères acryliques siliconés comprenant :

- au moins un motif crotonique et au moins un motif choisi parmi un motif crotonate d'alkyle , le radical alkyle étant un radical linéaire ou ramifié, saturé contenant de 1 à 20 atomes de carbone ; un motif vinylacétate ; un motif vinyle alkyle ester, le radical alkyle étant un radical linéaire ou ramifié, saturé contenant de 2 à 20 atomes de carbone ; et leurs mélanges ; et
- au moins un motif polydiméthylsiloxane (PDMS).

[0540] Par motif crotonique, on entend un motif issu d'un monomère acide crotonique ou l'un de ses sels.

[0541] Par motif crotonate d'alkyle, on entend un motif issu d'un monomère ester d'acide crotonique, ayant un radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé contenant de 1 à 20 atomes de carbone.

[0542] Par motif vinyle alkyle ester, on entend un motif issu d'un monomère ester de vinyle ayant un radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé contenant de 2 à 20 atomes de carbone.

[0543] Par motif vinylacétate, on entend un motif issu d'un monomère d'acétate de vinyle.

[0544] Selon un mode de réalisation préféré, ledit ou lesdits copolymères acryliques siliconés comprennent :

- au moins un motif crotonique, au moins un motif vinylacétate et au moins un motif vinyle alkyle ester, le radical alkyle étant un radical linéaire ou ramifié, saturé contenant de 2 à 20 atomes de carbone, de préférence de 2 à 18 atomes de carbone, et
- au moins un motif polydiméthylsiloxane (PDMS), de préférence comportant au moins un groupe radical polymérisable comprenant au moins un groupement vinylique.

[0545] Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, ledit ou lesdits copolymères

acryliques siliconés comprennent :

- au moins un motif crotonique, au moins un motif vinylacétate et au moins un motif vinyle alkyle ester, le radical alkyle étant un radical linéaire ou ramifié, saturé contenant de 6 à 16 atomes de carbone, et

[0546] - au moins un motif polydiméthylsiloxane (PDMS) comprenant au moins un groupe radical polymérisable comprenant au moins un groupement vinylique.

[0547] Plus préférentiellement, la composition comprend un ou plusieurs copolymères acryliques siliconés comprenant :

- au moins un motif crotonique, au moins un motif vinylacétate et au moins un motif vinyle alkyle ester, le radical alkyle étant un radical linéaire ou ramifié, saturé contenant de 2 à 20 atomes de carbone, de préférence de 2 à 18 atomes de carbone ; et
- au moins un motif polydiméthylsiloxane (PDMS) comportant au moins un groupe radical polymérisable comprenant au moins un groupement vinylique.

[0548] Encore plus préférentiellement, la composition comprend un ou plusieurs co-polymères acryliques siliconés comprenant :

[0549] - au moins un motif crotonique, au moins un motif vinylacétate et au moins un motif vinyle alkyle ester, le radical alkyle étant un radical linéaire ou ramifié, saturé contenant de 6 à 16 atomes de carbone ; et

[0550] - au moins un motif polydiméthylsiloxane (PDMS) comportant au moins un groupe radical polymérisable comprenant au moins un groupement vinylique.

[0551] Parmi les copolymères acryliques siliconés pouvant être utilisés dans le cadre selon l'invention, on peut citer le composé vendu par la société Wacker Chemie AG sous la dénomination commerciale Belsil® P1101, de nom INCI Crotonic Acid/Vinyl C8-12 Isoalkyl Esters/VA/Bis-Vinyldimethicone Crosspolymer.

[0552] La quantité totale du ou des composés ayant au moins une fonction carboxylique va de préférence de 0,1 à 30% en poids, plus préférentiellement de 0,5 à 20% en poids, mieux encore de 1 à 15% en poids, et encore plus préférentiellement de 2 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition C.

[0553] La quantité totale de la ou des dispersion(s) aqueuse(s) de particules de polymère(s) choisi(s) parmi les polyuréthanes, les polymères acryliques, et leurs mélanges va de préférence de 0,1 à 35% en poids, plus préférentiellement de 0,5 à 30% en poids, mieux encore de 1 à 20% en poids, et encore plus préférentiellement de 3 à 15% en poids par rapport au poids total de la composition C.

[0554] Selon un mode de réalisation particulier, la quantité totale de la ou des dispersion(s) aqueuse(s) de particules de polymère(s) acrylique(s) va de préférence de 0,1 à 35% en poids, plus préférentiellement de 0,5 à 30% en poids, mieux encore de 1 à 20% en poids, et encore plus préférentiellement de 3 à 15% en poids par rapport au poids total de la composition C.

[0555] Avantageusement, la quantité totale en copolymère(s) acrylique(s) siliconés va de 0,1 à 30% en poids, plus préférentiellement de 0,5 à 20% en poids, mieux encore de 1 à 15% en poids, et encore plus préférentiellement de 2 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition C.

Polymères associatifs

[0556] La composition C selon l'invention peut comprendre en outre au moins un polymère associatif différent du composé ayant au moins une fonction carboxylique et différent de l'agent épaississant anionique non carboxylique tels que définis précédemment.

[0557] Il est rappelé que les « polymères associatifs » sont des polymères capables, dans un milieu aqueux, de s'associer réversiblement entre eux ou avec d'autres molécules.

[0558] Leur structure chimique comprend plus particulièrement au moins une zone hydrophile et au moins une zone hydrophobe.

[0559] Par « *groupement hydrophobe* », on entend un radical ou polymère à chaîne hydrocarbonée, saturée ou non, linéaire ou ramifiée, comprenant au moins 10 atomes de carbone, de préférence de 10 à 30 atomes de carbone, en particulier de 12 à 30 atomes de carbone et plus préférentiellement de 18 à 30 atomes de carbone.

[0560] Préférentiellement, le groupement hydrocarboné provient d'un composé monofonctionnel. A titre d'exemple, le groupement hydrophobe peut être issu d'un alcool gras tel que l'alcool stéarylique, l'alcool dodécylique, l'alcool décylique. Il peut également désigner un polymère hydrocarboné tel que par exemple le polybutadiène.

[0561] Les polymères associatifs peuvent être de nature non-ionique, anionique, cationique ou amphotère.

[0562] De préférence, le ou les polymères associatifs sont choisis parmi les polymères associatifs anioniques.

[0563] Parmi les polymères associatifs de type anionique, on peut citer :

[0564] - (a) ceux comportant au moins un motif hydrophile, et au moins un motif éther d'allyle à chaîne grasse, plus particulièrement ceux dont le motif hydrophile est constitué par un monomère anionique insaturé éthylénique, plus particulièrement encore par un acide carboxylique vinylique et tout particulièrement par un acide acrylique ou un acide méthacrylique ou les mélanges de ceux-ci.

[0565] Parmi ces polymères associatifs anioniques, on préfère particulièrement selon l'invention, les polymères formés à partir de 20 à 60% en poids d'acide acrylique et/ou d'acide méthacrylique, de 5 à 60% en poids de (méth)acrylates d'alkyles inférieurs, de 2 à 50% en poids d'éther d'allyle à chaîne grasse, et de 0 à 1% en poids d'un agent réticulant qui est un monomère insaturé polyéthylénique copolymérisable bien connu, comme le phtalate de diallyle, le (méth)acrylate d'allyl, le divinylbenzène, le diméthacrylate de (poly)éthylèneglycol, et le méthylène-bis-acrylamide.

[0566] Parmi ces derniers, on préfère tout particulièrement les terpolymères réticulés d'acide

méthacrylique, d'acrylate d'éthyle, de polyéthylèneglycol (10 OE) éther d'alcool stéarylique (Steareth 10), notamment ceux vendus par la société CIBA sous les dénominations SALCARE SC80® et SALCARE SC90® qui sont des émulsions aqueuses à 30% d'un terpolymère réticulé d'acide méthacrylique, d'acrylate d'éthyle et de steareth-10-allyl éther (40/50/10).

[0567] - (b) ceux comportant i) au moins un motif hydrophile de type acide carboxylique insaturé oléfinique, et ii) au moins un motif hydrophobe de type ester d'alkyl (C10-C30) d'acide carboxylique insaturé.

[0568] Des esters d'alkyles (C_{10}-C_{30}) d'acides carboxyliques insaturés utiles à l'invention comprennent par exemple, l'acrylate de lauryle, l'acrylate de stéaryle, l'acrylate de décyle, l'acrylate d'isodécyle, l'acrylate de dodécyle, et les méthacrylates correspondants, le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de stéaryle, le méthacrylate de décyle, le méthacrylate d'isodécyle, et le méthacrylate de dodécyle.

[0569] Des polymères anioniques de ce type sont par exemple décrits et préparés, selon les brevets US-3 915 921 et 4 509 949.

[0570] Parmi ce type de polymères associatifs anioniques, on utilisera plus particulièrement ceux constitués de 95 à 60% en poids d'acide acrylique (motif hydrophile), 4 à 40% en poids d'acrylate d'alkyles en C_{10}-C_{30} (motif hydrophobe), et 0 à 6% en poids de monomère polymérisable réticulant, ou bien ceux constitués de 98 à 96% en poids d'acide acrylique (motif hydrophile), 1 à 4% en poids d'acrylate d'alkyles en C_{10}-C_{30} (motif hydrophobe), et 0,1 à 0,6% en poids de monomère polymérisable réticulant tel que ceux décrits précédemment.

[0571] Parmi lesdits polymères ci-dessus, on préfère tout particulièrement selon la présente invention, les produits vendus par la société GOODRICH sous les dénominations commerciales PEMULEN TR1®, PEMULEN TR2®, CARBOPOL 1382®, et encore plus préférentiellement le PEMULEN TR1®, et le produit vendu par la société S.E.P.P.I.C. sous la dénomination COATEX SX®.

[0572] On peut également citer le terpolymère acide acrylique/méthacrylate de lauryle/ vinylpyrrolidone commercialisé sous l'appelation Acrylidone LM par la Société ISP.

[0573] - (c) les terpolymères d'anhydride maléique/α-oléfine en C_{30}-C_{38}/ maléate d'alkyle tel que le produit (copolymère anhydride maléique/α-oléfine en C_{30}-C_{38}/maléate d'isopropyle) vendu sous le nom PERFORMA V 1608® par la société NEWPHASE TECHNOLOGIES.

[0574] - (d) les terpolymères acryliques comprenant :

[0575] i) environ 20 à 70% en poids d'un acide carboxylique à insaturation α,β-monoéthylénique [A],

[0576] ii) environ 20 à 80% en poids d'un monomère à insaturation α,β-monoéthylénique non-tensio-actif différent de [A],

[0577] iii) environ 0,5 à 60% en poids d'un mono-uréthane non-ionique qui est le produit de réaction d'un tensio-actif monohydrique avec un monoisocyanate à insaturation mono-éthylénique,

[0578] tels que ceux décrits dans la demande de brevet EP-A-0173109 et plus particulièrement celui décrit dans l'exemple 3, à savoir, un terpolymère acide méthacrylique / acrylate de méthyle/diméthyl métaisopropényl benzyl isocyanate d'alcool béhényle éthoxylé (40 OE) en dispersion aqueuse à 25%.

[0579] - (e) les copolymères comportant parmi leurs monomères un acide carboxylique à insaturation α,β-monoéthylénique et un ester d'acide carboxylique à insaturation α,β-monoéthylénique et d'un alcool gras oxyalkyléné.

[0580] Préférentiellement ces composés comprennent également comme monomère un ester d'acide carboxylique à insaturation α,β-monoéthylénique et d'alcool en C_1-C_4.

[0581] A titre d'exemple de ce type de composé on peut citer l'ACULYN 22® vendu par la société ROHM et HAAS, qui est un terpolymère acide méthacrylique/acrylate d'éthyle/méthacrylate de stéaryle oxyalkyléné ainsi que l'ACULYN 88 également vendu par la société ROHM et HAAS.

[0582] Avantageusement, le ou les polymères associatifs, différents des composés ayant au moins une fonction carboxylique et différents des agents épaississants anioniques non carboxyliques précédemment décrits, sont choisis parmi les polymères associatifs acryliques, plus préférentiellement les polymères associatifs acryliques carboxyliques.

[0583] De manière particulièrement préférée, le ou les polymères associatifs, différents des composés ayant au moins une fonction carboxylique et différents des agents épaississants anioniques non carboxyliques précédemment décrits, sont choisis parmi les copolymères comportant parmi leurs monomères un acide carboxylique à insaturation α,β-monoéthylénique et un ester d'acide carboxylique à insaturation α,β-monoéthylénique et d'un alcool gras oxyalkyléné.

[0584] Avantageusement, la quantité totale du ou des polymères associatifs différent(s) du ou des composés ayant au moins une fonction carboxylique et différent(s) du ou des agents épaississants anioniques non carboxyliques tels que définis précédemment va de 0,05 à 15% en poids, de préférence de 0,05 à 10% en poids, plus préférentiellement de 0,1 à 5% en poids, et encore plus préférentiellement de 0,1 à 1% en poids par rapport au poids total de la composition C.

Solvants organiques

[0585] La composition C selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs solvants organiques.

[0586] A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C_1-C_4, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; les polyols et éthers de polyols comme le 2-butoxyéthanol, le 1,2-hexanediol le propylèneglycol, le pentylène glycol, le mono-

méthyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques, notamment les monoalcools aromatiques comme l'alcool benzylique, le phénoxyéthanol, et leurs mélanges.

[0587] Les solvants organiques peuvent être présents en une quantité totale comprise entre 0,01 et 60 % en poids, de préférence entre 0,05 et 50 % en poids et plus préférentiellement compris inclusivement entre 0,1 et 45 % en poids par rapport au poids total de la composition C.

[0588] La composition C employée dans le cadre du procédé selon l'invention peut être aqueuse. La teneur en eau peut aller de 1 à 90% en poids, de préférence de 10 à 80 % en poids, plus préférentiellement de 20 à 75% en poids par rapport au poids total de la composition C.

Additifs

[0589] La composition C employée dans le cadre du procédé selon l'invention peut contenir tout adjuvant ou additif habituellement utilisé.

[0590] Parmi les additifs susceptibles d'être contenus dans la composition, on peut citer les agents réducteurs, les adoucissants, les agents anti-mousse, les agents hydratants, les filtres UV, les peptisants, des parfums, les tensio-actifs anioniques, cationiques, non ioniques ou amphotères, les protéines, les vitamines, les conservateurs, les silicones, les huiles, les cires différentes des silicones sous forme de cire, et leurs mélanges.

[0591] La composition C employée dans le cadre du procédé selon l'invention peut se présenter notamment sous forme de suspension, de dispersion, de gel, d'émulsion, notamment émulsion huile-dans-eau (H/E) ou eau-dans-huile (E/H), ou multiple (E/H/E ou polyol/H/E ou H/E/H), sous forme de crème, de mousse, de stick, de dispersion de vésicules notamment de lipides ioniques ou non, de lotion biphase ou multiphase.

[0592] L'homme du métier pourra choisir la forme galénique appropriée, ainsi que sa méthode de préparation, sur la base de ses connaissances générales, en tenant compte d'une part de la nature des constituants utilisés, notamment de leur solubilité dans le support, et d'autre part de l'application envisagée pour la composition.

Application de la composition D

[0593] Le procédé de coloration des cheveux selon l'invention peut comprendre en outre l'application sur les cheveux d'une composition D comprenant au moins un composé siliconé comprenant au moins un groupement carboxylique.

[0594] De préférence, le composé siliconé comprenant au moins un groupement carboxylique est un composé siliconé différent du copolymère acrylique siliconé tel que décrit précédemment.

[0595] On entend par « groupement carboxylique » un groupement fonctionnel COOH ou

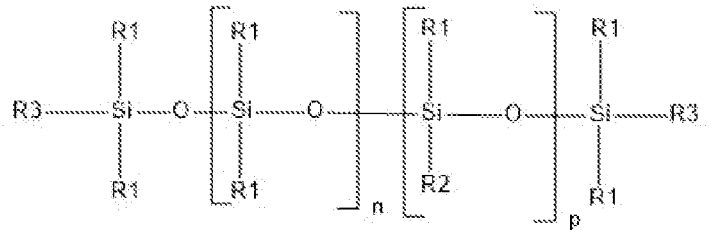
COO^-, le contre-ion du groupement COO^- pouvant être choisi parmi les métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux, les ammoniums quaternaires.

[0596] Les silicones susceptibles d'être utilisées peuvent être solubles ou insolubles dans la composition D ; elles peuvent se présenter sous forme d'huile, de cire, de résine ou de gomme ; les huiles et les gommes de silicone sont préférées.

[0597] Les silicones sont notamment décrites en détail dans l'ouvrage de Walter NOLL "Chemistry and Technology of Silicones" (1968), Academie Press.

[0598] De préférence, le ou les composés siliconés comprenant au moins un groupement carboxylique sont choisis parmi les organosiloxanes de formule (XXVI) suivante :

(XXVI)



[0599] dans laquelle :

- **R1** représentent indépendamment un groupe alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone ; un groupement hydroxy ; un groupe alcoxy ayant de 1 à 20 atomes de carbone ou un groupe aryle ayant de 6 à 12 atomes de carbone;

- **R2** représente indépendamment un groupe R4-COOM avec R4 représentant un groupe alkylène linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 4 à 16 atomes de carbone, éventuellement interrompu par au moins un hétéroatome choisi parmi l'atome de soufre, l'atome d'azote, l'atome d'oxygène et leurs mélanges, et M représentant un atome d'hydrogène ; un métal alcalin ou alcalino-terreux ou un ammonium quaternaire NR'3, avec R' identiques ou différents, représentant H ou alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ; un radical pyrrolidone comprenant un groupement carboxylique COOH ou un groupe Ra-(ORb)x-COOM avec Ra représentant un groupe alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 4 atomes de carbone, Rb représentant un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, **x** étant un nombre entier allant de 1 à 200; et **M** représentant un atome d'hydrogène, un métal alcalin ou alcalino-terreux ou un ammonium quaternaire NR'_3, avec **R'** identiques ou différents, représentant H ou un alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ;

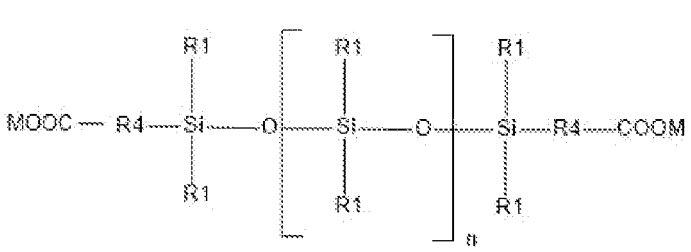
- **R3** représentent indépendamment un groupe alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone ; un groupement hydroxy ; un groupe R4-COOM avec **R4** représentant un groupe alkylène linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 4 à 16 atomes de carbone, éventuellement interrompu par au moins un hétéroatome

choisi parmi l'atome de soufre, l'atome d'azote, l'atome d'oxygène et leurs mélanges, et **M** représentant un atome d'hydrogène ; un métal alcalin ou alcalino-terreux ou un ammonium quaternaire NR'_3, avec **R'** identiques ou différents, représentant H ou alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ; un groupe alcoxy ayant de 1 à 20 atomes de carbone ; un groupe aryle ayant de 6 à 12 atomes de carbone ou un groupe R_a-$(OR_b)_x$ - COOM avec $\mathbf{R_a}$ représentant un groupe alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 4 atomes de carbone, $\mathbf{R_b}$ représentant un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, **x** étant un nombre entier allant de 1 à 200; et **M** représentant un atome d'hydrogène, un métal alcalin ou alcalino-terreux ou un ammonium quaternaire NR'_3, avec **R'** identiques ou différents, représentant H ou un alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ;

- **n** désigne un nombre entier allant de 1 à 1000 ;
- **p** désigné un nombre entier allant de 0 à 1000 ;

étant entendu qu'au moins un des radicaux R2 et/ou R3 comprend un groupement carboxylique COOH ou COOM avec M représentant un métal alcalin ou alcalino-terreux ou un ammonium quaternaire NR'_3, avec **R'** identiques ou différents, représentant H ou un alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

[0600] Notamment, le ou les composés siliconés comprenant au moins un groupement carboxylique peuvent être choisis parmi les organosiloxanes de formule (XXVII) suivante :



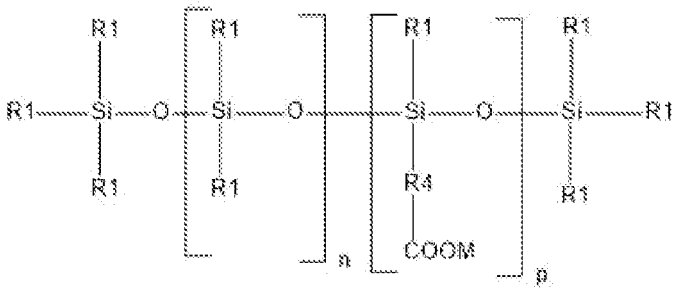
(XXVII),

[0601] dans laquelle :

- **R1** représente indépendamment un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone encore mieux de 1 à 6 atomes de carbone ; préférentiellement méthyle ;
- **R4** représente indépendamment un groupe alkylène linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 4 à 16 atomes de carbone, éventuellement interrompu par au moins un hétéroatome choisi parmi l'atome de soufre, l'atome d'azote, l'atome d'oxygène et leurs mélanges ; ou bien un groupe divalent R_a-$(OR_b)_x$- avec $\mathbf{R_a}$ représentant un groupe alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 4 atomes de carbone, $\mathbf{R_b}$ représentant un groupe alkylène ayant de 1 à 4 atomes de carbone, et **x** étant un nombre entier allant de 1 à 200 ;

- **M** représente indépendamment un atome d'hydrogène, un métal alcalin ou alcalino-terreux ou un ammonium quaternaire NR'$_3$, avec **R'** identiques ou différents, représentant H ou un alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ;
- **n** désigne un nombre entier allant de 1 à 1000 ;

[0602] - les organosiloxanes de formule (XXVIII) suivante :

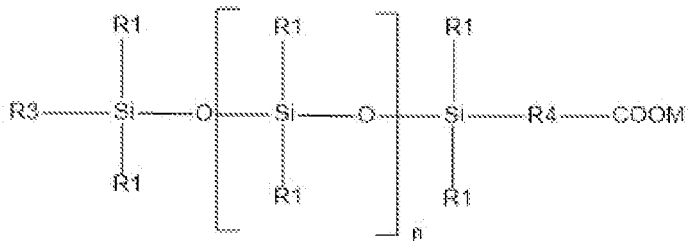


(XXVIII),

[0603] dans laquelle :

- **R1** représente indépendamment un groupe alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, plus préférentiellement un méthyle ;
- **R4** représente un groupe alkylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 4 à 16 atomes de carbone, éventuellement interrompu par au moins un hétéroatome choisi parmi l'atome de soufre, l'atome d'azote, l'atome d'oxygène et leurs mélanges ; ou bien un groupe divalent R_a-$(OR_b)_x$- avec $\mathbf{R_a}$ représentant un groupe alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 4 atomes de carbone, $\mathbf{R_b}$ représentant un groupe alkylène ayant de 1 à 4 atomes de carbone, et **x** étant un nombre entier allant de 1 à 200 ;
- **M** représente un atome d'hydrogène ; un métal alcalin ou alcalino-terreux ou un ammonium quaternaire NR'$_3$, avec **R'** identiques ou différents, représentant H ou un alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone;
- **p** désigne un entier allant de 1 à 1000 ;
- **n** désigne un entier allant de 1 à 1000 ;

[0604] - les organosiloxanes de formule (XXIX) suivante :



(XXIX)

[0605] dans laquelle :

- **R1** représente indépendamment un groupe alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone, encore mieux de 1 à 6 atomes de

carbone ; préférentiellement méthyle ;

- **R4** représente un groupe alkylène linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 4 à 16 atomes de carbone, éventuellement interrompu par au moins un hétéroatome choisi parmi l'atome de soufre, l'atome d'azote, l'atome d'oxygène et leurs mélanges ; ou bien un groupe divalent R_a-$(OR_b)_x$- avec $\mathbf{R_a}$ représentant un groupe alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 4 atomes de carbone, $\mathbf{R_b}$ représentant un groupe alkylène ayant de 1 à 4 atomes de carbone, et **x** étant un nombre entier allant de 1 à 200 ;

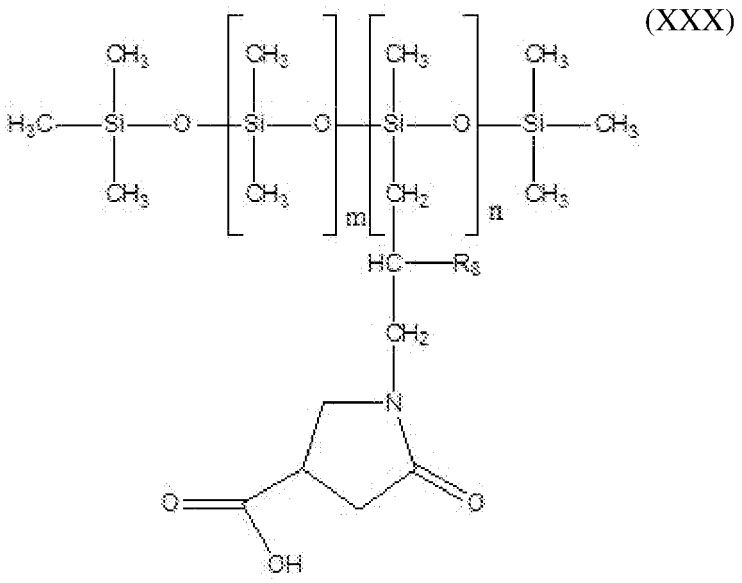
- **R3** représente un groupe alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone; un groupe alcoxy ayant de 1 à 20 atomes de carbone ou un groupe aryle ayant de 6 à 12 atomes de carbone ;

- **M** représente indépendamment un atome d'hydrogène, un métal alcalin ou alcalino-terreux ou un ammonium quaternaire NR'_3, avec **R'** identiques ou différents, représentant H ou un alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ;

- **n** désigne un nombre entier allant de 1 à 1000 ;

[0606] - les organosiloxanes de formule (XXX) suivante :

(XXX)



[0607] dans laquelle :

[0608] - **R8** représente un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence un méthyl ;

- **m** désigne un nombre entier allant de 1 à 1000 ;

- **n** désigné un nombre entier allant de 1 à 1000.

[0609] -et leurs mélanges.

[0610] Parmi les organosiloxanes de formule (XXVII), on peut citer les polydiméthylsiloxane (PDMS) à fonction terminale carboxy tels que les composés vendus par la société Momentive sous la dénomination commerciale SILFORM INX (nom INCI :

Bis-Carboxydecyl dimethicone).

[0611] Parmi les organosiloxanes de formule (XXVIII), on peut citer les polydiméthylsiloxane (PDMS) à fonction pendante carboxy tels que les composés vendus par la société Shin Etsu sous la dénomination commerciale X-22-3701E.

[0612] Parmi les organosiloxanes de formule (XXIX), on peut citer les polydiméthylsiloxane (PDMS) à fonction terminale carboxy tels que les composés vendus par la société Shin Etsu sous la dénomination commerciale X-22-3710.

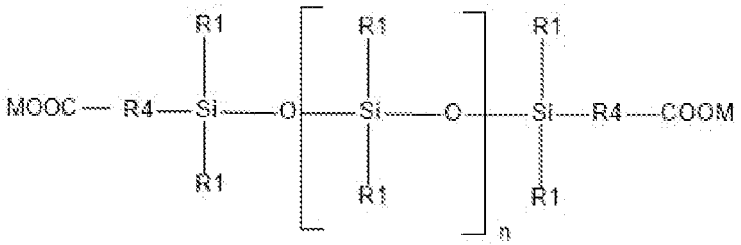
[0613] Parmi les organosiloxanes de formule (XXX), on peut citer les composés vendus par la société Grant Industries sous la dénomination commerciale Grandsil SiW-PCA-10 (nom INCI : Diméthicone (and) PCA Dimethicone (and) Butylène Glycol (and) Decyl Glucoside).

[0614] Les composés siliconés comprenant un groupement carboxylique peuvent par exemple correspondre aux composés décrit dans la demande de brevet EP186507 au nom de Chisso Corporation introduit ici par référence.

[0615] De préférence, le ou les composés siliconés comprenant au moins un groupement carboxylique sont choisis parmi les organopolysiloxane de formule (XXVII), les organopolysiloxane de formule (XXVIII) et leurs mélanges.

[0616] Plus préférentiellement, le ou les composés siliconés comprenant au moins un groupement carboxylique sont choisis parmi les organopolysiloxane de formule (XXVII) suivante :

(XXVII)



[0617] dans laquelle :

[0618] - **R1** représente indépendamment un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone encore mieux de 1 à 6 atomes de carbone ; préférentiellement méthyle ;

- **R4** représente indépendamment un groupe alkylène linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 4 à 16 atomes de carbone, éventuellement interrompu par au moins un hétéroatome choisi parmi l'atome de soufre, l'atome d'azote, l'atome d'oxygène et leurs mélanges ; ou bien un groupe divalent R_a-$(OR_b)_x$- avec $\mathbf{R_a}$ représentant un groupe alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 4 atomes de carbone, $\mathbf{R_b}$ représentant un groupe alkylène ayant de 1 à 4 atomes de carbone, et **x** étant un nombre entier allant de 1 à 200 ;

- **M** représente indépendamment un atome d'hydrogène, un métal alcalin ou alcalino-terreux ou un ammonium quaternaire NR'_3, avec **R'** identiques ou différents, représentant H ou un alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ;
- **n** désigne un nombre entier allant de 1 à 1000.

[0619] Avantageusement, la quantité totale en composé(s) siliconé(s) comprenant au moins un groupement carboxylique va de 0,01 à 20% en poids, de préférence de 0,1 à 15% en poids, plus préférentiellement de 0,5 à 10% en poids, mieux de 1 à 5% en poids par rapport au poids total de la composition D.

Huiles

[0620] La composition D peut comprendre une ou plusieurs huile(s) différente(s) des copolymères acryliques siliconés précédemment décrits.

[0621] De préférence, la composition D comprend une ou plusieurs huile(s). Plus préférentiellement la composition D comprend une ou plusieurs huile(s) choisie(s) parmi les alcanes.

[0622] Par « *huile* », on entend un corps gras liquide à température ambiante (25 °C) et à pression atmosphérique (760 mm Hg ou 1,013 105 Pa).

[0623] L'huile peut être volatile ou non volatile.

[0624] Par « *huile volatile* », on entend une huile susceptible de s'évaporer au contact de la peau en moins d'une heure, à température ambiante et pression atmosphérique. L'huile volatile est une huile cosmétique volatile, liquide à température ambiante. Plus précisément, une huile volatile présente une vitesse d'évaporation comprise entre 0.01 et 200 $mg/cm^2/min$, bornes incluses.

[0625] Par « *huile non volatile* », on entend une huile restant sur la peau ou la fibre kératinique à température ambiante et pression atmosphérique. Plus précisément, une huile non volatile présente une vitesse d'évaporation strictement inférieure à 0.01 mg/cm2/min (voir protocole pour mesurer la vitesse d'évaporation indiquée dans le texte ci-dessous).

[0626] De préférence, la composition comprend une ou plusieurs huile(s) choisie(s) parmi les alcanes en C_6-C_{16} et/ou leurs mélanges.

[0627] En ce qui concerne les alcanes en C_6-C_{16}, ces derniers peuvent être linéaires, ramifiés, éventuellement cycliques.

[0628] On peut citer notamment les alcanes ramifiés en C_8-C_{16} comme les iso-alcanes (appelées aussi isoparaffines) en C_8-C_{16}, l'isododécane, l'isodécane, l'isohexadécane et par exemple les huiles vendues sous les noms commerciaux d'Isopars ou de Permetyls, et leurs mélanges.

[0629] On peut citer également les alcanes linéaires, de préférence d'origine végétale, comprenant de 7 à 15 atomes de carbone, en particulier de 9 à 14 atomes de carbone, et plus particulièrement de 11 à 13 atomes de carbone.

[0630] A titre d'exemple d'alcane linéaire convenant à l'invention, on peut citer le n-heptane (C7), le n-octane (C8), le n-nonane (C9), le n-décane (C10), le n-undécane (C11), le n-dodécane (C12), le n-tridécane (C13), le n-tétradecane (C14), le -pentadécane (C15), et leurs mélanges, et en particulier le mélange de n-undécane (C11) et de n-tridécane (C13) décrit à l'exemple 1 de la demande WO2008/155059 de la Société Cognis.

[0631] On peut également citer le n-dodécane (C12) et le n-tétradécane (C14) vendus par Sasol respectivement sous les références PARAFOL 12-97 et PARAFOL 14-97, ainsi que leurs mélanges.

[0632] A titre d'exemple d'alcanes convenant à l'invention, on peut mentionner les alcanes décrits dans les demandes de brevets WO 2007/068371 et WO2008/155059. Ces alcanes sont obtenus à partir d'alcools gras, eux-mêmes obtenus à partir d'huile de coprah ou de palme.

[0633] Selon un mode de réalisation particulier, la composition comprend de l'isododécane. Un tel composé est par exemple l'isododécane vendu sous la référence ISO-DODECANE par INEOS.

[0634] De préférence, la composition D comprend une ou plusieurs huile(s) choisie(s) parmi les alcanes en C_8-C_{16}, plus préférentiellement parmi l'isododécane, l'isohexadécane, le tetradécane et/ou leurs mélanges.

[0635] Plus préférentiellement, la composition D comprend de l'isododécane.

[0636] La composition D peut comprendre une ou plusieurs huiles différentes des composés siliconés comprenant au moins un groupement carboxylique présentes en une quantité totale comprise entre 30% et 99% en poids, de préférence entre 50% et 99% en poids, mieux entre 70% et 99% en poids par rapport au poids total de la composition D.

[0637] La composition D peut comprendre au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges tels que décrits précédemment.

Protocole

[0638] Le traitement par plasma froid peut être effectué sur cheveux secs ou humides, ainsi que sur tous types de cheveux, clairs ou foncés, naturels ou colorés, permanentés, décolorés ou défrisés.

[0639] Le générateur peut être appliqué sur les cheveux pendant une période allant de 1 à 10 minutes, de préférence de 2 à 7 minutes.

[0640] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les cheveux sont lavés après le traitement par plasma froid.

[0641] De préférence, aucune étape de lavage, de rinçage, d'essorage ou de séchage n'est mise en œuvre après le traitement par plasma froid.

[0642] Le traitement par plasma froid peut être effectué à température ambiante (entre 15 à 25°C).

[0643] Après le traitement par plasma froid, on peut attendre entre 1 minute et 6 heures, en

particulier entre 1 minutes et 2 heures, plus particulièrement entre 1 minutes et 1 heure, plus préférentiellement entre 1 minutes et 30 minutes, avant l'application de la composition C sur les cheveux ou par exemple une étape de lavage, de rinçage, d'essorage ou de séchage.

[0644] De préférence, il n'y a pas de temps de pose après le traitement par plasma froid et l'application de la composition C sur les cheveux.

[0645] Après le traitement par plasma froid et l'application de la composition C, les cheveux peuvent être laissés à sécher ou séchés, par exemple à une température supérieure ou égale à 30 °C, par tout moyen classique.

[0646] La composition C et la composition D éventuelle décrites ci-dessus peuvent être mises en œuvre sur cheveux secs ou humides, ainsi que sur tous types de cheveux, clairs ou foncés, naturels ou colorés, permanentés, décolorés ou défrisés.

[0647] Selon un mode de réalisation préféré, la composition C et la composition D éventuelle sont appliquées simultanément sur les cheveux.

[0648] Selon un autre mode de réalisation préféré, la composition D est appliquée sur les cheveux après l'application de la composition C sur les cheveux.

[0649] Selon un autre mode de réalisation préféré, la composition D est appliquée sur les cheveux avant l'application de la composition C sur les cheveux.

[0650] Plus préférentiellement, la composition D est appliquée sur les cheveux après l'application de la composition C sur les cheveux.

[0651] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les cheveux sont lavés avant application de la composition C et de la composition D.

[0652] De préférence, une étape de lavage, de rinçage, d'essorage ou de séchage est mise en œuvre après l'application de la composition C sur les cheveux et avant l'application de la composition D sur les cheveux.

[0653] Plus préférentiellement, une étape de séchage est mise en œuvre après l'application de la composition C sur les cheveux et avant l'application de la composition D éventuelle sur les cheveux.

[0654] L'application sur les cheveux peut être mise en œuvre par tout moyen classique, en particulier au moyen d'un peigne, d'un pinceau, d'une brosse, d'une éponge ou aux doigts.

[0655] L'application de la composition C et de la composition D éventuelle sur les cheveux est généralement mise en œuvre à température ambiante (entre 15 à 25°C).

[0656] Après application de la composition C sur les cheveux, on peut attendre entre 1 minute et 6 heures, en particulier entre 1 minutes et 2 heures, plus particulièrement entre 1 minutes et 1 heure, plus préférentiellement entre 1 minutes et 30 minutes, avant par exemple l'application de la composition D sur les cheveux ou par exemple une étape de lavage, de rinçage, d'essorage ou de séchage.

[0657] De préférence, il n'y a pas de temps de pose après l'application de la composition C sur les cheveux et avant l'application de la composition D éventuelle sur les cheveux.

[0658] Après l'application de la composition C et de la composition D éventuelle, les cheveux peuvent être laissés à sécher ou séchés, par exemple à une température supérieure ou égale à 30 °C.

[0659] Le procédé selon l'invention peut ainsi comprendre une étape d'application de chaleur sur les fibres kératiniques à l'aide d'un outil chauffant.

[0660] L'étape d'application de chaleur du procédé de l'invention peut être mise en œuvre à l'aide d'un casque, d'un sèche-cheveux, d'un fer à lisser ou à boucler, d'un climazon…

[0661] De préférence, l'étape d'application de chaleur du procédé de l'invention est mise en œuvre à l'aide d'un sèche-cheveux.

[0662] Lorsque le procédé de l'invention met en œuvre une étape d'application de chaleur sur les cheveux, l'étape d'application de chaleur sur les cheveux a lieu après l'application de la composition C et de la composition D éventuelle sur les cheveux.

[0663] Durant l'étape d'application de chaleur sur les cheveux, une action mécanique sur les mèches peut être exercée telle qu'un peignage, un brossage, le passage des doigts.

[0664] Lorsque l'étape d'application de chaleur sur les cheveux est mise en œuvre à l'aide d'un casque ou d'un sèche-cheveux, la température est de préférence comprise entre 30 et 110°C, préférentiellement entre 50 et 90°C.

[0665] Lorsque l'étape d'application de chaleur sur les cheveux est mise en œuvre à l'aide d'un fer à lisser, la température est de préférence comprise entre 110 et 220°C, de préférence entre 140 et 200°C.

[0666] Dans une variante particulière, le procédé de l'invention met en œuvre une étape (c1) d'application de chaleur à l'aide d'un casque, d'un sèche-cheveux ou d'un climazon, de préférence d'un sèche-cheveux et une étape (c2) d'application de la chaleur à l'aide d'un fer à lisser ou à boucler, de préférence d'un fer à lisser.

[0667] L'étape (c1) peut être réalisée avant l'étape (c2).

[0668] Durant l'étape (c1), aussi appelée étape de séchage, les cheveux peuvent être séchés, par exemple à une température supérieure ou égale à 30 °C. Selon un mode de réalisation particulier, cette température est supérieure à 40°C. Selon un mode de réalisation particulier, cette température est supérieure à 45°C et inférieure à 110°C.

[0669] De préférence, si les cheveux sont séchés, ils le sont, en plus d'un apport de chaleur, avec un flux d'air. Ce flux d'air pendant le séchage permet d'améliorer l'individualisation du gainage.

[0670] Durant le séchage, une action mécanique sur les mèches peut être exercée telle qu'un peignage, un brossage, le passage des doigts.

[0671] Durant l'étape (c2), le passage du fer à lisser ou à boucler, de préférence du fer à lisser, peut-être réalisé à une température allant de 110 et 220°C, de préférence entre

140 et 200°C.

[0672] Après l'étape de chauffage, une étape de mise en forme peut être mise en œuvre avec par exemple un fer à lisser, la température pour l'étape de mise en forme est comprise entre 110 et 220°C, de préférence entre 140 et 200°C.

[0673] De préférence, l'invention est un procédé de coloration des cheveux comprenant les étapes suivantes :

(i) une étape consistant à traiter par plasma froid à pression atmosphérique ($1{,}013 \cdot 10^5$ Pa) les cheveux ; puis

[0674] ii) une étape consistant à appliquer sur les cheveux au moins une composition C comprenant :

(1) au moins un composé (poly)carbodiimide tel que décrit précédemment ; et

(2) au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges ; puis

iii) optionnellement un temps de pose de ladite composition C sur les cheveux de 1 minute à 30 minutes, de préférence de 1 à 20 minutes ; puis

iv) optionnellement une étape de lavage, de rinçage, d'essorage ou de séchage desdits cheveux, puis

[0675] v) optionnellement l'application sur les cheveux d'au moins une composition D comprenant au moins un composé siliconé comprenant au moins un groupement carboxylique tel que décrit précédemment ; puis

vi) optionnellement un temps de pose de ladite composition D sur les cheveux de 1 minute à 30 minutes, de préférence de 1 à 20 minutes ; puis

vii) optionnellement une étape de lavage, de rinçage, d'essorage ou de séchage des cheveux.

[0676] De préférence, la composition C comprend en outre au moins un agent épaississant anionique non carboxylique et/ou au moins un composé ayant au moins une fonction carboxylique, tels que décrits précédemment.

[0677] Avantageusement, le procédé de coloration comprend l'étape iv) d'application sur les cheveux d'une composition D comprenant au moins un composé siliconé comprenant au moins un groupement carboxylique tel que décrit précédemment.

[0678] De préférence, l'étape d'application de la composition C sur les cheveux est répétée plusieurs fois.

[0679] Selon un mode de réalisation préféré, le procédé de coloration selon l'invention est un procédé de coloration des cheveux comprenant :

(i) une étape consistant à traiter par plasma froid à pression atmosphérique ($1{,}013 \cdot 10^5$ Pa) les cheveux, puis

[0680] ii) une étape consistant à mélanger extemporanément au moment de l'emploi au moins deux compositions A et B pour obtenir une composition C et à appliquer la

composition C sur les cheveux, avec :

- la composition A comprenant (1) au moins un composé (poly)carbodiimide tel que décrit précédemment ;
- la composition B comprenant (2) au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges ;

la composition A et/ou la composition B comprenant optionnellement au moins un agent épaississant anionique non carboxylique et/ou au moins un composé ayant au moins une fonction carboxylique, tels que décrits précédemment.

[0681] Avantageusement, le procédé de coloration comprend en outre l'application sur les cheveux d'au moins une composition D comprenant au moins un composé siliconé comprenant au moins un groupement carboxylique tel que décrit précédemment, ladite composition D étant appliquée sur les cheveux avant et/ou après l'application de la composition C sur les cheveux.

[0682] De préférence, la composition A ne comprend pas au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges.

[0683] Selon ce mode de réalisation, les compositions A et B sont mélangées de préférence moins de 15 minutes avant l'application sur les cheveux, plus préférentiellement moins de 10 minutes avant l'application, mieux moins de 5 minutes avant l'application.

[0684] Le rapport pondéral entre la composition A et la composition B va de préférence 0,1 à 10, préférentiellement de 0,2 à 5, mieux de 0,5 à 2, voire de 0,6 à 1,5. Dans un mode de réalisation particulier, le rapport pondéral entre la composition A et la composition B est égal à 1.

[0685] Selon un mode de réalisation particulier, le procédé de coloration selon l'invention est un procédé de coloration des cheveux comprenant :

(i) une étape consistant à traiter par plasma froid à pression atmosphérique ($1{,}013 \cdot 10^5$ Pa) les cheveux, puis

[0686] ii) une étape consistant à mélanger extemporanément au moment de l'emploi au moins deux compositions A et B pour obtenir une composition C et à appliquer la composition C sur les cheveux, avec :

- la composition A comprenant (1) au moins un composé (poly)carbodiimide tel que décrit précédemment ;
- la composition B comprenant (2) au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges ;

la composition A et/ou la composition B comprenant optionnellement au moins un agent épaississant anionique non carboxylique et/ou au moins un composé ayant au moins une fonction carboxylique, tels que décrits précédemment, et

[0687] - l'application sur les cheveux d'au moins une composition D comprenant au moins un composé siliconé comprenant au moins un groupement carboxylique tel que décrit

précédemment, ladite composition D étant appliquée sur les cheveux avant et/ou après l'application de la composition C sur les cheveux.

[0688] De préférence, la composition B comprend au moins un composé ayant au moins une fonction carboxylique, tels que décrits précédemment.

[0689] De préférence, la composition A ne comprend pas au moins un composé ayant au moins une fonction carboxylique, tels que décrits précédemment.

[0690] De préférence, la composition A comprend optionnellement au moins un agent épaississant anionique non carboxylique tel que décrit précédemment.

[0691] Plus préférentiellement, la composition A comprend au moins un agent épaississant anionique non carboxylique tel que décrit précédemment.

[0692] De préférence, la composition B ne comprend pas au moins un agent épaississant anionique non carboxylique tel que décrit précédemment.

[0693] La quantité totale du ou des composé(s) (poly)carbodiimide va de préférence de 0,01 à 40% en poids, plus préférentiellement de 0,1 à 30% en poids, mieux de 0,5 à 20% en poids, encore plus préférentiellement de 1 à 12% en poids par rapport au poids total de la composition A.

[0694] La quantité totale du ou des composés ayant au moins une fonction carboxylique va de préférence de 0,2 à 60% en poids, plus préférentiellement de 1 à 40% en poids, mieux encore de 1 à 30% en poids, et encore plus préférentiellement de 2 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition B.

[0695] La quantité totale de la ou des dispersion(s) aqueuse(s) de particules de polymère(s) choisi(s) parmi les polyuréthanes, les polymères acryliques, et leurs mélanges va de préférence de 0,2 à 60% en poids, plus préférentiellement de 1 à 50% en poids, mieux encore de 1 à 40% en poids, et encore plus préférentiellement de 2 à 30% en poids par rapport au poids total de la composition B.

[0696] Selon un mode de réalisation particulier, la quantité totale de la ou des dispersion(s) aqueuse(s) de particules de polymère(s) acrylique(s) va de préférence de 0,2 à 60% en poids, plus préférentiellement de 1 à 50% en poids, mieux encore de 1 à 40% en poids, et encore plus préférentiellement de 2 à 30% en poids par rapport au poids total de la composition B.

[0697] La ou les agent(s) épaississant(s) anionique(s) non carboxylique(s) peuvent être présent(s) en une quantité totale variant 0,01 à 20% en poids, de préférence de 0,1 à 10% en poids, mieux de 0,1 à 5% en poids, et mieux encore de 0,1 à 3% en poids, par rapport au poids total de la composition A.

Dispositif à plusieurs compartiments (kit)

[0698] La présente invention concerne également un dispositif pour la coloration des cheveux comprenant :

[0699] - un générateur de plasma froid, et

[0700] - un dispositif à un ou plusieurs compartiments contenant :

* dans un premier compartiment, une composition C comprenant :

(1) au moins un composé (poly)carbodiimide tel que décrit précédemment,

[0701] (2) au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges, et

[0702] * optionnellement dans un deuxième compartiment, une composition D comprenant au moins un composé siliconé comprenant au moins un groupement carboxylique tel que décrit précédemment.

[0703] La présente invention concerne également un dispositif pour la coloration des cheveux comprenant :

[0704] - un générateur de plasma froid, et

[0705] - un dispositif à plusieurs compartiments contenant :

* dans un premier compartiment, une composition A comprenant :

(1) au moins un composé (poly)carbodiimide tel que décrit précédemment,

[0706] * dans un deuxième compartiment, une composition B comprenant :

(2) au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges, et

[0707] * optionnellement dans un troisième compartiment, une composition D comprenant au moins un composé siliconé comprenant au moins un groupement carboxylique tel que décrit précédemment.

[0708] La présente invention va maintenant être décrite de manière plus spécifique par le biais d'exemples, qui ne sont nullement limitatifs de la portée de l'invention. Toutefois les exemples permettent de supporter des caractéristiques spécifiques, variantes, et modes de réalisation préférés de l'invention.

EXEMPLES

[0709] Le ou les (poly)carbodiimide de l'invention sont accessibles par les méthodes de synthèses connues de l'homme du métier à partir de produits commerciaux ou de réactifs synthétisables selon des réactions chimiques également connues de l'homme du métier. On peut citer par exemple l'ouvrage *Sciences of Synthesis* – Houben – Weyl Methods of Molecular Transformations, 2005, Georg Thiem Verlag Kg, Rudigerstrasse 14, D-70469 Stuttgart, ou le brevet américain US 4,284,730 ou la demande canadienne CA 2 509 861.

[0710] Plus particulièrement le procédé de préparation des (poly)carbodiimides de l'invention met en œuvre lors d'une première étape un réactif diisocyanate (1) :

$O=C=N-L_1-N=C=O$ (1),

formule (1) dans laquelle L_1 est tel que défini précédemment qui réagit en présence de catalyseur de carboimidation (2) tel que ceux décrits dans US 4,284,730 notamment les catalyseurs phosphorés particulièrement choisis parmi les phospholènes oxydes et

phospholènes sulfoxydes, les diaza et oxazaphospholanes, de préférence sous atmosphère inerte (azote ou Argon), et en particulier dans un solvant polaire de préférence aprotique tel que le THF, glyme, diglyme, 1,4-dioxane, et DMF, à une température comprise entre la température ambiante et le reflux de solvant, de préférence autour de 140 °C ; pour conduire au composé carbodiimide diisocyanate (3) :

$O=C=N-L_1-(N=C=N-L_1)_n-N=C=O$ (3),

formule (3) dans laquelle L_1 et n sont tels que définis précédemment. Du benzoyl halogène tel que le chlorure de benzoyle peut être ajouté pour désactiver le catalyseur.

[0711] Pour obtenir des (poly)carbodiimides « symétriques », lors de la deuxième étape du procédé de préparation, le composé (3) réagit avec 1 équivalent molaire (1 éq) de réactif nucléophile R_1-X_1-H, puis 0,5 éq. de réactif H-E-H avec R_1, X_1 et E tels que définis précédemment, pour conduire au composé « symétrique » selon l'invention (4) :

$[R_1-X_1-C(O)-NH-L_1-(N=C=N-L_1)_n-NH-C(O)]_2-E$ (4),

formule (4) dans laquelle R_1, X_1, L_1, n, et E sont tels que définis précédemment. Selon une variante pour obtenir le composé (4) à partir de (3) il est possible d'ajouter en premier 0,5 éq. de réactif H-E-H, puis 1 éq. de réactif R_1-X_1-H.

[0712] Pour obtenir des (poly)carbodiimides « dissymétriques », lors de la deuxième étape du procédé de préparation, le composé (3) réagit avec 1 équivalent molaire (1 éq) de réactif nucléophile R_1-X_1-H puis 1 éq. de réactif H-E-H avec R_1, X_1 et E tels que définis précédemment, pour conduire au composé (5) :

$R_1-X_1-C(O)-NH-L_1-(N=C=N-L_1)_n-NH-C(O)-E-H$ (5),

formule (5) dans laquelle R_1, X_1, L_1, n, et E sont tels que définis précédemment.

[0713] Selon une variante pour obtenir le composé (5) à partir de (3) il est possible d'ajouter en premier 1 éq. de réactif R_1-X_1-H, puis 0,5 éq. de réactif H-E-H.

[0714] Lors d'une troisième étape le composé (5) réagit avec 1 éq. de composé (6)

$R_2-X_2-C(O)-NH-L_1-(N=C=N-L_1)_z-N=C=O$ (6), ledit composé (6) est préparé au préalable à partir de composé (3') :

$O=C=N-L_1-(N=C=N-L_1)_z-N=C=O$ (3'),

[0715] formule (3') dans laquelle L_1 et z sont tels que définis précédemment qui réagit avec 1 éq de réactif nucléophile R_2-X_2-H avec L_1, R_2, X_2, et z tels que définis précédemment, pour conduire au composé dissymétrique (7) :

$R_1-X_1-C(O)-NH-L_1-(N=C=N-L_1)_n-NH-C(O)-E-C(O)-NH-L_1--(N=C=N-L_1)_z-NH-C(O)-X_2-R_2$ (7),

[0716] Formule (7) dans laquelle R_1, X_1, L_1, R_2, X_2, n, z et E sont tels que définis précédemment.

[0717] Il est également possible de faire réagir 1 équivalent molaire de composé $O=C=N-L_1-(N=C=N-L_1)_z-N=C=O$ (3') avec 1/w équivalent molaire de H-E-H, puis 1 éq. de réactif

nucléophile R_2-X_2-H pour conduire au composé (8) :

H-[E-C(O)-NH-L_1-(N=C=N-L_1)$_z$]$_w$-NH-C(O)-X_2-R_2 (8),

[0718] formule (8) dans laquelle L_1, R_2, X_2, z et E sont tels que définis précédemment, et w est un entier compris entre 1 à 3, plus préférentiellement w = 1.

[0719] Ce dernier composé (8) peut ensuite réagir avec 1 éq de composé (4') :

R_1-X_1-C(O)-NH-L_1-(N=C=N-L_1)$_n$-N=C=O (4'), (ledit composé (4') pouvant être synthétisé par réaction de 0,5 éq. de réactif nucléophile R_1-X_1-H avec 1 équivalent de composé (3)), pour conduire au (poly)carbodiimide de l'invention (9) :

R_1-X_1-C(O)-NH-L_1-(N=C=N-L_1)$_n$-NH-C(O)-[E-C(O)-NH-L_1-(N=C=N-L_1)$_z$]$_w$-NH C(O)-X_2-R_2 (9),

formule (9) dans laquelle L_1, R_1, X_1, R_2, X_2, n, z, w, et E sont tels que définis précédemment.

[0720] Les composés (poly)carbodiimides tout comme tous les intermédiaires réactionnels et réactifs peuvent être purifiés avec des méthodes classiques connues par l'homme du métier, telles que l'extraction à l'eau et solvant organique non miscible dans l'eau, précipitation, centrifugation, filtration, et/ou chromatographie.

[0721] **Exemple 1 : Procédé de synthèse du composé (poly)carbodiimide**

[0722] Dans un ballon tricol de 500 mL munit d'un thermomètre, d'un agitateur et d'un tube à reflux, 50 g de dicyclohexylméthane 4,4'-diisocyanate et 0,5 g de 4,5-dihydro-3-methyl-1-phenyl-1H-phosphole 1-oxide ont été introduits sous agitation.

[0723] Le milieu réactionnel a été chauffé à 140°C sous azote pendant 4 heures en suivant la réaction par spectroscopie infrarouge à travers l'absorption des fonctions isocyanate entre 2200 et 2300 cm^{-1}, puis refroidi à 120°C.

[0724] Dans le milieu réactionnel sont introduits sous agitation un mélange de 5,3 g de polyethylene glycol monomethyl ether et de 1,2 g de 1,4-butanediol. La température de 120°C est maintenue jusqu'à la disparation totale des fonctions isocyanates suivis par spectroscopie infrarouge à 2200-2300 cm^{-1}, puis refroidi à température ambiante.

[0725] Après refroidissement à température ambiante, le milieu réactionnel est versé au goutte à goutte sous forte agitation dans un bécher en verre de 500 mL contenant 85g d'eau distillée pour conduire au produit désiré sous forme d'un liquide jaune translucide.

Exemple 2

[0726] Les compositions A1, A2, B1 et B2 telles que décrites dans le tableau 1 ci-dessous ont été préparées : les quantités sont exprimées en g de matière première en l'état/100g, sauf mention contraire. Dans le tableau ci-dessous, ma signifie matière active.

[0727] [Tableaux1]

Compositions	**A1**	**A2**
Polycarbodiimide (1)	7 ma	-
Polycarbodiimide (2)	-	7 ma
Hydroxyéthyl acrylate/sodium acryloyl-diméthyl taurate copolymère (3)	3	3
Ethanol	20	20
Eau	Qsp 100	Qsp 100

[0728] (1) synthétisé selon le procédé de synthèse décrit à l'exemple 1 (à 40% de matière active dans eau),

[0729] (2) vendu par la société STAHL B.V sous la dénomination PERMUTEX XR-13-554,

(3) vendu par la société SEPPIC sous la dénomination SEPINOV EMT10 (à 90% de matière active).

[0730] [Tableaux2]

Compositions	**B1**	**B2**
Acrylates copolymère (4)	29,2	-
Acrylates/Steareth-20 methacrylate copolymère (5)	2,2	-
Triéthanolamine	0,4	-
Crotonic Acid/Vinyl C8-12 Isoalkyl Esters/ VA/Bis-Vinyldimethicone Crosspolymer (6)	-	24
Hydroxyéthylcellulose	-	0,5
Ammonium polyacryloyldiméthyl taurate (7)	-	1,5
Oxyde de fer jaune	2,7	2,7
Nacre (Mica (and) Iron Oxide)	9,3	9,3
Bis-Hydroxy/Methoxy /Methyl Amodimethicone Crosspolymer (and) Trideceth-10	8,8	-
Copolymère Divinyldiméthicone/ diméthicone (and) C_{12-13} Pareth-3 (and) C_{12-13} Pareth-23 (8)	10,2	-
Bis-aminopropyl diméthicone	-	2
Ammoniaque (20% en NH_3)	-	1
Ethanol	3,75	9
Conservateur(s)	qs	-
Eau	Qsp 100	Qsp 100

[0731] (4) vendu par la société DAITO KASEI KOGYO sous la dénomination commerciale DAITOSOL 3000SLPN-PE1 (dispersion aqueuse à 30% de matière active),

[0732] (5) vendu par la société ROHM et HAAS sous la dénomination commerciale ACULYN 22® (terpolymère acide méthacrylique/acrylate d'éthyle/méthacrylate de stéaryle oxyalkyléné à 30% de matière active),

[0733] (6) vendu par la société WACKER Chemie AG sous la dénomination commerciale Belsil® P1101 (à 50% de matière active dans éthanol),

[0734] (7) vendu par la société CLARIANT sous la dénomination commerciale Hostacerin AMPS

[0735] (8) vendu par la société DOW CORNING sous la dénomination DOW CORNING HMW 2220 NON-IONIC EMULSION (Copolymère bloc divinyldimethicone/ dimethicone en émulsion aqueuse) (à 60% de matière active)).

[0736] Trois mélanges ont ensuite été effectués. La composition A1 a été mélangée avec

chacune des compositions B1 et B2 à un ratio massique 50/50 pour obtenir deux compositions C1 et C2 selon l'invention. La composition A2 a été mélangée avec la composition B2 à un ratio massique 50/50 pour obtenir la composition C3 comparative.

[0737] Puis, la composition D telle que décrite ci-dessous a été préparée : les quantités sont exprimées en g de matière première en l'état/100g.

[0738] [Tableaux3]

Composition	**D**
Organopolysiloxane à groupement carboxylique (8)	2
Isododecane	qsp 100

[0739] (8) Silform INX vendu par la société Momentive Performance Materials

Protocole

[0740] Lorsqu'une étape de traitement au plasma est effectuée, le protocole suivant a été appliqué :

[0741] un traitement par plasma froid, généré à l'aide d'un générateur piezo-électrique (modèle MTP2 de chez STTS), est effectué sur des mèches de cheveux naturels à 90% blancs qui ont été préalablement humidifiées. Le générateur est appliqué pendant 5 minutes (2min30 de chaque côté des mèches). L'outil générateur de plasma est approché à moins de 1cm de la surface des cheveux, et déplacé sur l'ensemble de la longueur du cheveu pour un traitement homogène.

[0742] Chacune des compositions C1, C2 et C3 a été appliquée sur des mèches de cheveux naturels HT 4 (hauteur de ton 4), ou sur des mèches de cheveux secs naturels à 90% blancs (BN90), à raison de 0,8g de composition par gramme de mèche. Les mèches de cheveux ont ensuite été démêlées et séchées au sèche-cheveux à chaleur moyenne.

[0743] Puis, la composition D a été appliquée sur les mèches de cheveux préalablement traitées par les compositions C1, C2 et C3, à raison de 0,5g de composition par gramme de mèche. Puis, les mèches de cheveux ont été démêlées et séchées au sèche-cheveux à chaleur moyenne.

[0744] Les mèches de cheveux ont ensuite été stockées à température ambiante et à une humidité de 35% pendant 24 heures.

[0745] Quatre procédés 1 à 4 ont été mis en œuvre et ont été résumés dans le tableau 4 ci-dessous :

[0746] [Tableaux4]

Procédés	**1 (invention)**	**2 (invention)**	**3 (comparatif)**	**4 (comparatif)**
Traitement au plasma	OUI	OUI	OUI	NON
Application des compositions	C1 + D	C2 + D	C3 + D	C1 + D

[0747] Les mèches de cheveux traités par les procédés 1 et 4 ont ensuite été soumises à une épreuve de plusieurs shampoings répétés de manière à évaluer la ténacité (la rémanence) de la coloration obtenue aux shampoings, selon le protocole du shampoing décrit ci-dessous.

Protocole du shampoing :

[0748] Les mèches de cheveux colorées sont peignées, humidifiées sous l'eau à 35°C avant d'être passées entre les doigts 5 fois pendant 5 secondes. Les mèches de cheveux sont ensuite essorées entre deux doigts.

[0749] Un shampoing standard (Garnier Ultra Doux) est appliqué de manière homogène sur les mèches colorées à raison de 0,4g de shampoing standard par gramme de mèches, en malaxant doucement les mèches de cheveux dans sa longueur (6 passages) pendant 15 secondes, de la racine à la pointe.

[0750] Les mèches de cheveux sont ensuite placées dans un verre de montre et laissées reposées pendant 1 minute.

[0751] Ensuite, les mèches de cheveux sont rincées à l'eau en passant la mèche entre les doigts (15 passages). Les mèches de cheveux sont ensuite essorées entre deux doigts avant le shampoing suivant.

[0752] Une fois que les épreuves de plusieurs shampoings sont effectuées, les mèches de cheveux sont peignées et séchées au sèche-cheveux.

Résultats

[0753] La rémanence de la couleur des mèches a été évaluée dans le système CIE L*a*b*, au moyen d'un colorimètre Minolta Spectrophotomètre CM3600A (illuminant D65, angle 10°, composante spéculaire incluse).

[0754] Dans ce système L*a*b*, L* représente l'intensité de la couleur, a* indique l'axe de couleur vert/rouge et b* l'axe de couleur bleu/jaune.

[0755] La rémanence de la coloration est évaluée par l'écart de couleur ΔE entre les mèches colorées avant shampoing, puis après avoir subi 5 shampoings selon le protocole décrit ci-dessus. Plus la valeur de ΔE est faible, plus la couleur est rémanente aux shampoings.

[0756] La valeur de ΔE est calculée selon l'équation suivante :

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2}$$

[0757] Dans cette équation, L*a*b* représentent les valeurs mesurées après coloration des cheveux et après avoir subi des shampoings, et $L_0^*a_0^*b_0^*$ représentent les valeurs mesurées après coloration des cheveux mais avant shampoings.

[0758] [Tableaux5]

Procédés	Nombre de shampoings	L*	a*	b*	ΔE
1 (invention)	0	45,4	18,9	27,1	-
	5	49,0	17,2	26,7	4,0
4 (comparatif)	0	45,4	18,1	26,5	-
	5	51,8	15,6	25,0	7,0

[0759] Les mèches de cheveux traitées avec le procédé 1 selon l'invention et lavées avec cinq shampoings présentent une valeur de ΔE plus faible que celle des mèches de cheveux traitées avec le procédé 4 comparatif.

[0760] Ainsi, le gainage coloré obtenu avec les procédés selon l'invention présente une rémanence améliorée aux shampoings.

[0761] Evaluation de la facilité de passage des doigts dans les cheveux

[0762] La performance en matière de facilité de passage des doigts dans les cheveux sur mèches de cheveux colorées telles que préparées précédemment a été évaluée par 5 experts. La performance a été évaluée par rapport à une mèche traitée par un procédé comparatif. Chacun des 5 experts a évalué lors d'un test à l'aveugle la facilité de passage des mèches traitées avec un procédé comparatif et des mèches traitées par un procédé selon l'invention. La note de 0 est attribuée aux mèches traitées avec un procédé comparatif pour une question de facilité de lecture. La note indiquée pour les mèches traitées par un procédé selon l'invention par chacun des 5 experts est une note par rapport à celle donnée aux mèches traitées par un procédé comparatif dans la gamme allant de -2 à +2.

[0763] La note +2 correspond à un passage des doigts beaucoup plus facile. La note +1 correspond à un passage des doigts plus facile. La note 0 correspond à un passage des doigts équivalent. La note -1 correspond à un passage des doigts moins facile. La note -2 correspond à un passage des doigts beaucoup moins facile.

[0764] Pour évaluer la propriété de facilité de passage, l'expert tient le haut de la mèche avec une main et passe les doigts de l'autre main dans la mèche.

[0765] Plus le passage dans la mèche est facile, meilleure est la facilité de passage, et meilleure est l'individualisation des cheveux.

[0766] Les résultats sont rassemblés dans les tableaux 6 et 7 ci-dessous.

[0767] [Tableaux6]

Procédé	**1 (invention)**	**4 (comparatif)**
Expert 1	+1	0
Expert 2	0	0
Expert 3	+2	0
Expert 4	+1	0
Expert 5	+1	0
Moyenne	**+1**	**0**
Ecart-type	**0,7**	**0**

[0768] [Tableaux7]

Procédé	**2 (invention)**	**3 (comparatif)**
Expert 1	+1	0
Expert 2	+2	0
Expert 3	+1	0
Expert 4	+2	0
Expert 5	+1	0
Moyenne	**+1,4**	**0**
Ecart-type	**0,5**	**0**

[0769] Il apparaît clairement que les mèches de cheveux traitées avec le procédé selon l'invention présentent une facilité de passage significativement meilleure que celle des mèches de cheveux traitées avec un procédé comparatif.

[0770] Ainsi, le gainage coloré obtenu avec le procédé selon l'invention présente une facilité de passage améliorée.

Evaluation de la souplesse

[0771] La performance en matière de souplesse sur mèches de cheveux colorées telles que préparées précédemment a été évaluée par 5 experts. La performance a été évaluée par rapport à une mèche traitée par un procédé comparatif selon la même approche que celle décrite ci-dessus pour la présentation des résultats. Chacun des 5 experts a évalué lors d'un test à l'aveugle la souplesse des mèches traitées avec un procédé comparatif et des mèches traitées par un procédé selon l'invention. La note de 0 est attribuée aux mèches traitées avec un procédé comparatif pour une question de facilité de lecture. La note indiquée pour les mèches traitées par un procédé selon l'invention par chacun des

5 experts est une note par rapport à celle donnée aux mèches traitées par un procédé comparatif dans la gamme allant de -2 à +2.

[0772] La note +2 correspond à une mèche beaucoup plus souple. La note +1 correspond à une mèche plus souple. La note 0 correspond à une souplesse équivalente. La note -1 correspond à une mèche moins souple. La note -2 correspond à une mèche beaucoup moins souple.

[0773] Pour évaluer la propriété de souplesse, l'expert prend la mèche de cheveu et la plie deux fois au creux de la paume de sa main et la serre 3 fois, à raison d'une seconde par serrage.

[0774] Plus les cheveux se laissent plier, courber facilement, meilleure est la souplesse.

[0775] Les résultats sont rassemblés dans les tableaux 8 et 9 ci-dessous.

[0776] [Tableaux8]

Procédé	**1 (invention)**	**4 (comparatif)**
Expert 1	+1	0
Expert 2	0	0
Expert 3	+1	0
Expert 4	+1	0
Expert 5	+1	0
Moyenne	**+0,8**	**0**
Ecart-type	**0,4**	**0**

[0777] [Tableaux9]

Procédé	**2 (invention)**	**3 (comparatif)**
Expert 1	+1	0
Expert 2	+2	0
Expert 3	+1	0
Expert 4	+2	0
Expert 5	+1	0
Moyenne	**+1,4**	**0**
Ecart-type	**0,5**	**0**

[0778] Il apparaît clairement que les mèches de cheveux traitées avec le procédé selon l'invention présentent une souplesse significativement meilleure que celle des mèches de cheveux traitées avec un procédé comparatif.

[0779] Ainsi, le gainage coloré obtenu avec le procédé selon l'invention présente une

souplesse améliorée.

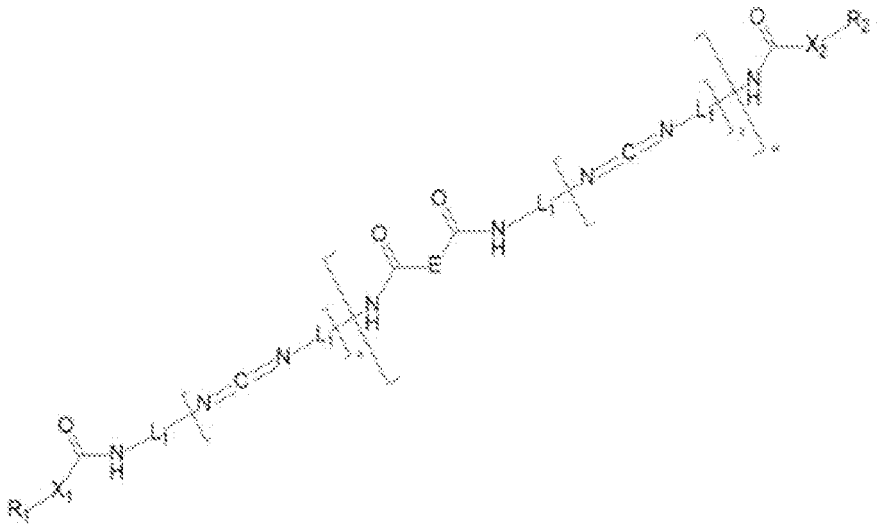
Revendications

[Revendication 1] Procédé de coloration des cheveux comprenant :

(i) une étape consistant à traiter par plasma froid à pression atmosphérique ($1{,}013 \cdot 10^5$ Pa) les cheveux, puis

(ii) une étape consistant à appliquer sur les cheveux au moins une composition de coloration C comprenant :

(1) au moins un composé (poly)carbodiimide choisi parmi les composés de formule (I) suivante :



(I),

dans laquelle

- X_1 et X_2 représentent, indépendamment, un atome d'oxygène O, un atome de soufre S ou un groupement NH ;
- R_1 et R_2 représentent indépendamment un radical hydrocarboné éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s) ;
- n et z désignent un nombre entier allant de 1 à 20, avec $n+z \geq 2$ et w désigne un nombre entier allant de 1 à 3 ;
- L_1 représente indépendamment un radical hydrocarboné aliphatique divalent en C_1-C_{18}, un radical cycloalkylène en C_3-C_{15}, un groupement hétérocycloalkylène en C_3-C_{12}, ou un groupement arylène en C_6-C_{14}, et leurs mélanges ;
- E représente indépendamment un groupement choisi parmi :

$-O-R_3-O-$; $-S-R_4-S-$; $-R_5-N(R_6)-R_4-N(R_6)-R_5-$,

dans lequel R_3 et R_4 représentent indépendamment un radical hydrocarboné divalent éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s) ;

- R_5 représente indépendamment une liaison covalente ou un radical hydrocarboné saturé divalent, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s) ;
- R_6 représente indépendamment un atome d'hydrogène, ou un radical hydrocarboné éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s) ; et

(2) au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges.

[Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le plasma froid est choisi parmi les plasmas de type DBD direct générés par décharges à barrière diélectrique, les plasmas de type FE-DBD générés par décharges à barrière diélectrique à électrodes flottantes, les plasmas jet, les plasmas hybrides, les plasma needle, les plasmas générés par effet couronne, et les plasmas générés à l'aide d'un générateur piezo-électrique.

[Revendication 3] Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le ou les composé(s) (poly)carbodiimide est (sont) choisi(s) parmi les composés de formule (I) dans laquelle :

- X_1 et X_2 représentent indépendamment un atome d'oxygène ;
- R_1 et R_2, sont choisis indépendamment parmi les dialkylaminoalcools, les esters alkyliques d'acide hydroxycarboxylique et les éthers monoalkyliques de (poly)alkylèneglycol, dans lesquels un groupement hydroxy a été retiré, et leurs mélanges ;
- n et z désignent un nombre entier allant de 1 à 20, avec $n+z \geq 2$ et w est égal à 1 ;
- L1 est choisi parmi un radical hydrocarboné aliphatique divalent en C_1-C_{18}, un radical cycloalkylène en C_3-C_{15}, un groupement hétérocycloalkylène en C_3-C_{12}, ou un groupement arylène en C_6-C_{14}, et leurs mélanges ;
- E représente indépendamment un groupement choisi parmi :
- $-O-R_3-O-$; $-S-R_4-S-$; $-R_5-N(R_6)-R_4-N(R_6)-R_5-$;

dans lequel R3 et R4 sont choisis indépendamment parmi un radical arylène en C_6-C_{14}, un radical cycloalkylène en C_3-C_{12}, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_{18}, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges ;

- lorsque R_5 n'est pas une liaison covalente, R_5 est choisi parmi un radical arylène en C_6-C_{14}, un radical cycloalkylène en C_3-C_{12}, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_{18}, éventuellement interrompu par un

ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges ; et
- R_6 est choisi parmi un radical arylène en C_6-C_{14}, un radical cycloalkylène en C_3-C_{12}, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_{18}, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges.

[Revendication 4] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les composé(s) (poly)carbodiimide est (sont) choisi(s) parmi les composés de formule (I) dans laquelle :
- X_1 et X_2 représentent indépendamment un atome d'oxygène ;
- R_1 et R_2, sont indépendamment des éthers monoalkyliques de (poly)alkylèneglycol, dans lesquels un groupement hydroxy a été retiré ;
- n et z désignent un nombre entier allant de 1 à 20, avec $n+z \geq 2$ et w est égal à 1 ;
- L_1 est un radical cycloalkylène en C_3-C_{15} ;
- E représente indépendamment un groupement choisi parmi :
-O-R_3-O-; -S-R_4-S-; -R_5-N(R_6)-R_4-N(R_6)-R_5- ;
dans lequel R_3 et R_4 sont choisis indépendamment parmi un radical arylène en C_6-C_{14}, un radical cycloalkylène en C_3-C_{12}, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_{18}, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges ;
- lorsque R_5 n'est pas une liaison covalente, R_5 est choisi parmi un radical arylène en C_6-C_{14}, un radical cycloalkylène en C_3-C_{12}, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_{18}, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges ; et
- R_6 est choisi parmi un radical arylène en C_6-C_{14}, un radical cycloalkylène en C_3-C_{12}, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_{18}, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges.

[Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les composé(s) (poly)carbodiimide est (sont) choisi(s) parmi les composés de formule (I) dans laquelle :
- X_1 et X_2 représentent indépendamment un atome d'oxygène ;
- R_1 et R_2, représentent indépendamment le composé de formule (V) suivante :
R_{13}-[O-CH_2-C(H)(R_{14})]$_q$- (V),
dans laquelle R_{13} représente un groupe alkyle en C_1-C_4 ou un phényle, de préférence un groupe alkyle en C_1-C_4, plus préférentiellement un méthyle, R_{14} représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyl en C_1 -

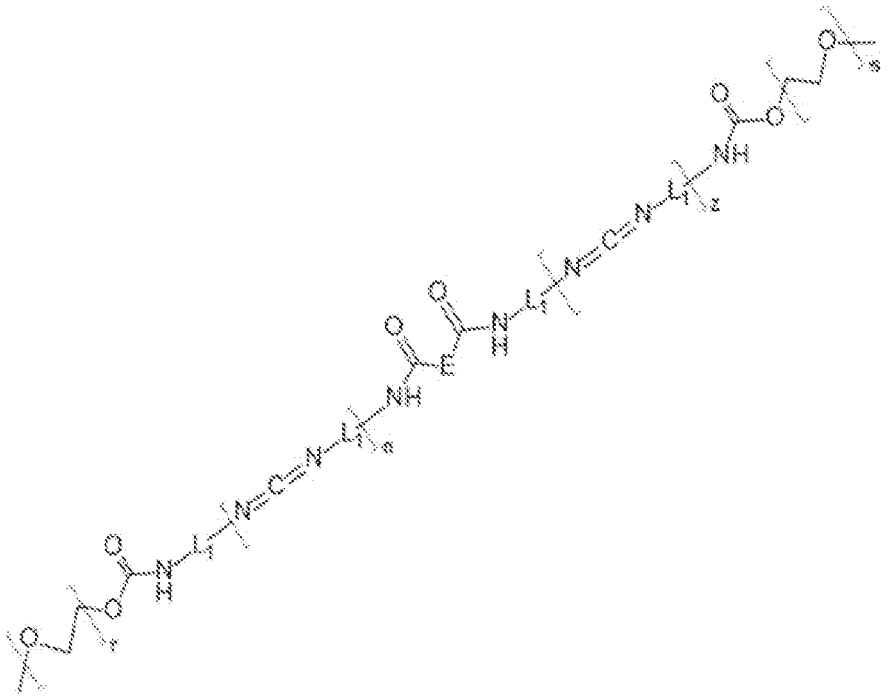
C_4, de préférence un atome d'hydrogène et q désigne un nombre entier allant de 4 à 30 ;
- n et z désignent un nombre entier allant de 1 à 20, avec n+z allant de 4 à 10 et w est égal à 1 ;
- L_1 est un radical cycloalkylène en C_3-C_{15} tel que cyclopentylène, cycloheptylène, cyclohexylène et le 4,4-dicyclohexylène méthane, et
- E représente un groupement -O-R_3-O- dans lequel R_3 est choisi parmi un radical arylène en C_6-C_{14}, un radical cycloalkylène en C_3-C_{12}, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_{18}, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges.

[Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les composé(s) (poly)carbodiimide est (sont) choisi(s) parmi les composés de formule (I) dans laquelle :
- X_1 et X_2 représentent indépendamment un atome d'oxygène ;
- R_1 et R_2, représentent indépendamment le composé de formule (V) suivante :

R_{13}-[O-CH_2-C(H)(R_{14})]$_q$- (V),

dans laquelle R_{13} représente un groupe alkyle en C_1-C_4 ou un phényle, de préférence un groupe alkyle en C_1-C_4, plus préférentiellement un méthyle, R_{14} représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C $_1$-C_4, de préférence un atome d'hydrogène et q désigne un nombre entier allant de 4 à 30 ;
- n et z désignent un nombre entier allant de 1 à 20, avec n+z allant de 4 à 10, et w est égal à 1 ;
- L_1 est un radical cycloalkylène en C_3-C_{15} tel que le cyclopentylène, le cycloheptylène, le cyclohexylène et le 4,4-dicyclohexylène méthane, de préférence le 4,4-dicyclohexylène méthane ; et
- E représente un groupement- -O-R_3-O- dans lequel R_3 représente un radical alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_{18} tel que le méthylène, propylène, butylène, éthylène, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s).

[Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les composé(s) (poly)carbodiimide est(sont) choisi(s) parmi les composés de formule (XI) suivante :



(XI),

dans laquelle L_1 est le 4,4-dicyclohexylène méthane, n et z désignent un nombre entier allant de 1 à 20, avec n+z allant de 4 à 10, E représente un groupement- -O-R_3-O- dans lequel R_3 représente un radical alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_{18} tel que méthylène, propylène, butylène éthylène, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et r et s désignent un nombre entier allant de 4 à 30.

[Revendication 8] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la quantité totale du ou des composé(s) (poly)carbodiimide va de 0,01 à 20% en poids, de préférence de 0,1 à 15% en poids, plus préférentiellement de 0,2 à 10% en poids, encore plus préférentiellement de 0,5 à 8% en poids, mieux de 1 à 6% en poids par rapport au poids total de la composition C.

[Revendication 9] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la quantité totale en agent(s) colorant(s) va de 0,001 à 20 % en poids, de préférence de 0,005 à 15 % en poids par rapport au poids total de la composition C, de préférence le ou les agents colorants sont choisis parmi les pigments.

[Revendication 10] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition comprend en outre au moins un agent épaississant anionique non carboxylique.

[Revendication 11] Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que la quantité

totale du ou des agent(s) épaississant(s) anionique(s) non carboxylique(s) va de 0,01 à 20% en poids, de préférence de 0,1 à 10% en poids, mieux de 0,1 à 5% en poids, et mieux encore de 0,1 à 3% en poids par rapport au poids total de la composition C.

[Revendication 12] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition comprend en outre au moins un composé ayant au moins une fonction carboxylique.

[Revendication 13] Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que la quantité totale du ou des composés ayant au moins une fonction carboxylique va de 0,1 à 30% en poids, plus préférentiellement de 0,5 à 20% en poids, mieux encore de 1 à 15% en poids, et encore plus préférentiellement de 2 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition C.

[Revendication 14] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape d'application sur les cheveux d'une composition D comprenant au moins un composé siliconé comprenant au moins un groupement carboxylique.

[Revendication 15] Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que la quantité totale en composé(s) siliconé(s) comprenant au moins un groupement carboxylique va de 0,01 à 20% en poids, de préférence de 0,1 à 15% en poids, plus préférentiellement de 0,5 à 10% en poids, mieux de 1 à 5% en poids par rapport au poids total de la composition D.

[Revendication 16] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé en ce qu'il comprend :

(i) une étape consistant à traiter par plasma froid à pression atmosphérique ($1{,}013 \cdot 10^5$ Pa) les cheveux, puis

ii) une étape consistant à mélanger extemporanément au moment de l'emploi au moins deux compositions A et B pour obtenir une composition C et à appliquer la composition C sur les cheveux, avec :

- la composition A comprenant (1) au moins un composé (poly)carbodiimide tel que défini à l'une quelconque des revendications 1, et 3 à 7 ;
- la composition B comprenant (2) au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges.

[Revendication 17] Dispositif pour la coloration des cheveux comprenant :

- un générateur de plasma froid, et
- un dispositif à un ou plusieurs compartiments contenant :

* dans un premier compartiment, une composition C comprenant :

(1) au moins un composé (poly)carbodiimide tel que défini à l'une

quelconque des revendications 1 et 3 à 7,
(2) au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges, et
* optionnellement dans un deuxième compartiment, une composition D comprenant au moins un composé siliconé comprenant au moins un groupement carboxylique tel que défini à la revendication 14 ou 15.

[Revendication 18] Dispositif pour la coloration des cheveux comprenant :
- un générateur de plasma froid, et
- un dispositif à plusieurs compartiments contenant :
* dans un premier compartiment, une composition A comprenant :
(1) au moins un composé (poly)carbodiimide tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 et 3 à 7,
* dans un deuxième compartiment, une composition B comprenant :
(2) au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges, et
* optionnellement dans un troisième compartiment, une composition D comprenant au moins un composé siliconé comprenant au moins un groupement carboxylique tel que défini à la revendication 14 ou 15.

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement national

FA 914516
FR 2214065

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	WO 2022/002986 A1 (HFC PRESTIGE SERVICE GERMANY GMBH [DE] ET AL.) 6 janvier 2022 (2022-01-06) * pages 136,137; revendications 1,7,14 * * alinéa [0098] * * alinéa [0259] * -----	1-18	A61K8/42 A61K8/43 A61K8/89 A61Q5/10
Y	WO 2021/099515 A1 (OREAL [FR]) 27 mai 2021 (2021-05-27) * alinéas [0034] - [0084]; revendication 1 * * exemples 1,3,4 * -----	1-18	
A	KR 2021 0080162 A (LG HOUSEHOLD & HEALTH CARE LTD [KR]) 30 juin 2021 (2021-06-30) * le document en entier * -----	1-18	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			A61K

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
21 juin 2023	Tullberg, Erik

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons
.....
& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2214065 FA 914516

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **21-06-2023**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2022002986 A1	06-01-2022	US 2021401713 A1	30-12-2021
		US 2022016017 A1	20-01-2022
		WO 2022002984 A1	06-01-2022
		WO 2022002985 A1	06-01-2022
		WO 2022002986 A1	06-01-2022
		WO 2022002987 A1	06-01-2022
WO 2021099515 A1	27-05-2021	BR 112022009875 A2	09-08-2022
		CN 114727938 A	08-07-2022
		EP 4061324 A1	28-09-2022
		FR 3103384 A1	28-05-2021
		JP 2023502431 A	24-01-2023
		KR 20220097441 A	07-07-2022
		US 2023099515 A1	30-03-2023
		WO 2021099515 A1	27-05-2021
KR 20210080162 A	30-06-2021	AUCUN	

EPO FORM P0465