

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
02 janvier 2020 (02.01.2020)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2020/002590 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C08G 18/24 (2006.01) C08G 18/12 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01) C08K 3/013 (2018.01)
C08G 18/34 (2006.01) C08K 3/34 (2006.01)
C08G 18/38 (2006.01) C08K 5/42 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01) A61Q 5/10 (2006.01)
C08G 18/75 (2006.01) A61Q 5/06 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01)

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2019/067312

(22) Date de dépôt international :

28 juin 2019 (28.06.2019)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1856004 29 juin 2018 (29.06.2018) FR
1906711 21 juin 2019 (21.06.2019) FR

(71) Déposant : L' OREAL [FR/FR] ; 14, Rue Royale, 75008 PARIS (FR).

(72) Inventeurs : SAMAIN, Henri ; c/o L'OREAL R&I CHEVILLY 188 Rue Paul Hochart - BP553, 94152 CHEVILLY-LARUE (FR). GIUSTINIANI, Pascal ; c/o L'OREAL R&I AULNAY 1, ave Eugène Schueller BP22, 93601 AULNAY-SOUS-BOIS (FR). PORTAL, Julien ; c/o L'OREAL R&I AULNAY 1, ave Eugène Schueller BP22, 93601 AULNAY-SOUS-BOIS (FR).

(74) Mandataire : LE ROY, Gwennaëlle et al. ; CASALON-GA, 8 Avenue Percier, 75008 PARIS (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

Publiée:

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title: POLYURETHANES FUNCTIONALIZED WITH AN ORGANOSILANE GROUP AND COMPOSITIONS COMPRISING SAME

(54) Titre : POLYURÉTHANES FONCTIONNALISÉS PAR UN GROUPEMENT ORGANOSILANE ET COMPOSITIONS LES COMPRENANT

(57) Abstract: The present invention relates to a particular polyurethane functionalized with at least one organosilane group and to compositions comprising same. The present invention also relates to a method for treating keratin fibers, in particular human keratin fibers such as hair, comprising the application of one or more particular polyurethanes functionalized with at least one organosilane group or of a composition comprising same.

(57) Abrégé : La présente invention porte, sur un polyuréthane particulier, fonctionnalisé par au moins un groupement organosilane ainsi que sur des compositions le comprenant. La présente invention a également pour objet un procédé de traitement des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant l'application d'un ou plusieurs polyuréthane(s) particulier(s) fonctionnalisés par au moins un groupement organosilane ou d'une composition le(s) comprenant.



WO 2020/002590 A1

Description

Titre : Polyuréthanes fonctionnalisés par un groupement organosilane et compositions les comprenant

5

La présente invention porte, sur un polyuréthane particulier, fonctionnalisé par au moins un groupement organosilane ainsi que sur des compositions le comprenant.

La présente invention a également pour objet un procédé de traitement des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant l'application d'un ou plusieurs polyuréthane(s) particulier(s) fonctionnalisé(s) par au moins un groupement organosilane ou d'une composition le(s) comprenant et optionnellement un ou plusieurs pigments.

De nombreuses technologies non invasives existent aujourd'hui pour répondre aux besoins du styling/coiffage. Les produits de coiffage sont habituellement utilisés pour construire, structurer la coiffure et lui apporter une tenue durable. Ces compositions comprennent généralement un ou plusieurs polymères filmogènes fixants, dans un milieu cosmétiquement acceptable. Ces polymères permettent la formation d'un film gainant sur les cheveux, ou la formation de microsoudures entre les cheveux assurant ainsi le maintien de la coiffure.

Les produits de coiffage se présentent généralement sous la forme de laques, de mousse ou encore de gel. En particulier, les gels de coiffage sont souvent utilisés afin d'obtenir des fixations élevées de la coiffure. Les gels coiffants sont des compositions d'un ou de plusieurs polymères filmogènes fixants, épaissies ou gélifiées par un ou plusieurs polymères épaississants.

Or, les effets apportés par ces technologies disparaissent lors du premier shampoing et il est nécessaire de réappliquer les produits de coiffage pour pouvoir obtenir à nouveau l'effet souhaité. Cela impose à nouveau au consommateur une routine plus ou moins longue et fastidieuse. Par exemple, pour un produit de brushing pour cheveux frisés, après application du spray coiffant, il faut répartir le produit uniformément sur l'ensemble de la chevelure puis faire un brushing, ce qui peut aller de 5 à 45 min en fonction du résultat souhaité.

A l'inverse les produits de forme durable permettent de modifier de façon définitive la structure de la fibre par rupture (réduction) des liaisons disulfures qui imposent la forme originale du cheveu puis re-pontage (ex : oxydation des cystéines en cystine après une action mécanique telle que la pose de bigoudis dans le cas des permanentes). Ces produits
5 doivent cependant être réappliqués en racine dès la repousse pour conserver un résultat homogène. Les résultats sont irréversibles et peuvent générer des dommages au cheveu. La superposition de produits de défrisage par exemple peut entraîner des inconforts et, à terme, provoquer de réelles dégradations de la fibre pouvant aller jusqu'à la casse.

Il existe donc un réel besoin de produit de styling/coiffage semi permanent, c'est-à-dire
10 dont l'effet est rémanent à au moins un shampoing et qui ne dégrade pas les fibres kératiniques traitées, qui respecte leur intégrité.

Par produit de styling/coiffage, on entend un produit qui apporte des performances de discipline, de corporisation, de définition de boucle, de maîtrise du volume, de brillance, qui facilite la mise en forme par séchage naturel, brushing et/ou pinces plates, mise en
15 plis. De plus, le produit ne doit pas générer d'électricité statique.

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

20 La coloration non permanente ou coloration directe consiste à teindre les fibres kératiniques avec des compositions tinctoriales contenant des colorants directs. Ces colorants sont des molécules colorées et colorantes ayant une affinité pour les fibres kératiniques. Ils sont appliqués sur les fibres kératiniques pendant un temps nécessaire à l'obtention de la coloration désirée, puis rincés.

25 Pour être visibles sur cheveux foncés, ces techniques de coloration nécessitent très souvent une décoloration préalable ou simultanée des fibres kératiniques. Cette étape de décoloration mise en œuvre avec un agent oxydant tel que le peroxyde d'hydrogène ou des persels entraîne une dégradation non négligeable des fibres kératiniques ce qui altère leurs propriétés cosmétiques. Les cheveux ont alors tendance à devenir rêches, plus
30 difficilement démêlables et plus fragiles.

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. L'utilisation de pigment pour colorer des fibres kératiniques est par exemple décrite dans la demande de brevet FR 2 741 530, qui préconise l'utilisation pour la coloration temporaire des fibres kératiniques d'une composition comprenant au moins une dispersion de particules de polymère filmogène comportant au moins une fonction acide et au moins un pigment dispersé dans la phase continue de ladite dispersion.

Les colorations obtenues par ce mode de coloration présentent l'inconvénient de s'éliminer dès le premier shampoing.

Il est par ailleurs connu de la demande de brevet FR 2 907 678 d'effectuer des gainages colorés des cheveux à partir d'une composition comprenant un copolymère bloc polysiloxane / polyurée et un pigment. Cependant, avec une telle composition, les gainages obtenus ne sont pas toujours très homogènes et l'individualisation des cheveux n'est pas toujours très bonne.

Ainsi, il existe un réel besoin de développer des compositions de coloration de fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, qui permettent notamment d'obtenir des colorations homogènes, présentant une bonne résistance aux agents extérieurs (lumière, intempéries, brossage), et notamment une bonne rémanence aux shampoings.

Il existe donc un besoin pour un procédé de traitement cosmétique des fibres kératiniques notamment humaines telles que les cheveux qui réponde aux critères suivants :

- Effet perceptible après application et après un ou plusieurs shampoings,
- Mise en forme des fibres kératiniques en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux facilement et durablement,
- Apport de bonnes qualités cosmétiques,
- Simple d'utilisation sans risque d'abimer le cheveu,
- Compatible avec les traitements capillaires classiquement utilisés (shampoings, après-shampoings, colorations) mais aussi avec le sébum.

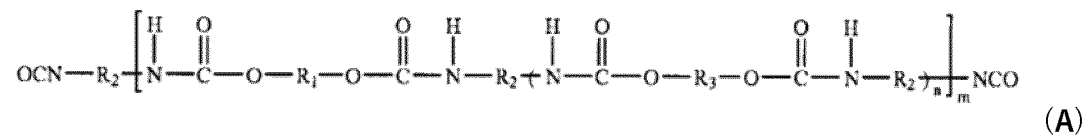
Il existe aussi un réel besoin de développer des compositions de coloration de fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, qui permettent notamment d'obtenir des colorations homogènes, présentant une bonne

résistance aux agents extérieurs (lumière, intempéries, brossage), et notamment une bonne rémanence aux shampoings, en respectant les fibres kératiniques.

Ainsi, ce but est atteint avec la présente invention qui a pour objet un procédé de traitement des fibres kératiniques, notamment les cheveux à partir d'au moins un polyuréthane particulier, fonctionnalisé par au moins un groupement organosilane.

La présente invention a aussi pour objet un polyuréthane fonctionnalisé issu de la réaction de :

- au moins un prépolymère de formule (A) suivante :



10 dans laquelle,

•**R**₁ représente un radical bivalent d'un composé hydrophile choisi parmi les acides carboxyliques,

•**R**₂ représente un radical d'un polyisocyanate,

15 •**R**₃ représente un radical d'un composé polyhydroxylé choisi parmi les polyols de lactone, leurs adduits d'oxyde d'alkylène et leurs mélanges,

•**n** représente un entier allant de 1 à 5, et

•**m** est supérieur à 1,

- au moins un extenseur de chaîne, et

- au moins un monomère de type organosilane de formule (I) suivante

20 $\text{R}_4-\text{NH}-\text{R}_5\text{Si}(\text{OR}_6)_z(\text{R}_7)_x$ (I)

dans laquelle,

•**R**₄ représente un atome d'hydrogène ou une chaîne hydrocarbonée en C₁ à C₄, linéaire ou ramifiée,

25 •**R**₅ représente une chaîne hydrocarbonée en C₁ à C₂₂, notamment en C₁ à C₂₀, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, cyclique ou acyclique, pouvant être interrompue par un hétéroatome (O, S, NH) ou un groupement carbonyle (CO), R₅ étant lié à l'atome de silicium directement via un atome de carbone ;

•**R**₆ et **R**₇, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 6 atomes de carbone,

30 •**z** désigne un nombre entier allant de 1 à 3, et

•**x** désigne un nombre entier allant de 0 à 2,

avec z+x=3.

La présente invention a également pour objet une composition comprenant un ou plusieurs polyuréthanes fonctionnalisés tel(s) que défini(s) précédemment, et optionnellement un ou plusieurs pigments.

5 Le polymère de l'invention permet d'obtenir une mise en forme des fibres kératiniques respectueux de la fibre. En outre, ces compositions permettent d'obtenir une mise en forme rémanente à au moins un shampoing. En outre, la composition selon l'invention permet d'espacer les shampoings en limitant le regrainage des cheveux traités, confère une meilleure maîtrise du volume, une diminution des frisottis et un gain en discipline.

10 Les cheveux ainsi mis en forme présentent en outre de bonnes propriétés de conditionnement, notamment en terme d'individualisation.

Lorsque la composition appliquée sur les fibres kératiniques comprend le ou les polyuréthane(s) fonctionnalisés tels que défini(s) précédemment et un ou plusieurs pigments, les fibres kératiniques, notamment les cheveux sont colorés de façon rémanente à au moins un shampoing, et ceci sans dégradation des fibres kératiniques.

15 On obtient ainsi une coloration moins insensible aux agressions extérieures telles que le lavage et qui reste tenace dans le temps.

Les cheveux ainsi colorés présentent en outre de bonnes propriétés de conditionnement, notamment en termes de gainage et d'individualisation.

L'invention a également pour objet un procédé de traitement des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant l'application du ou des polyuréthanes tels que définis précédemment ou d'une composition telle que définie précédemment.

20

En outre, le procédé selon l'invention peut faire intervenir une étape de séchage naturel et/ou éventuellement une étape d'application de chaleur sur les fibres kératiniques à l'aide d'un outil chauffant, l'application de la chaleur pouvant intervenir pendant ou après l'application de la composition, de préférence après.

25

D'autres objets, caractéristiques, aspects et avantages de l'invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

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

30

Dans ce qui va suivre, et à 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 ...* ».

Par ailleurs, l'expression « *au moins un* » utilisée dans la présente description est
5 équivalente à l'expression « *un ou plusieurs* ».

Par « *fibres kératiniques* » selon la présente demande, on désigne les fibres kératiniques humaines telles que les cheveux et les cils, et plus particulièrement les cheveux.

Sauf indication contraire, lorsque les composés sont mentionnés dans la présente demande, on entend également leurs isomères optiques, leurs isomères géométriques,
10 leurs tautomères, leurs sels ou leurs solvates, seuls ou en mélange.

Les polyuréthanes fonctionnalisés

Le polyuréthane fonctionnalisé selon l'invention est obtenu à partir d'au moins un prépolymère de formule **(A)**, telle que définie précédemment, c'est-à-dire résultant de la réaction de polymérisation d'au moins un monomère polyisocyanate, et d'au moins un
15 monomère (ou composé) polyhydroxylé choisi parmi les polyols de lactone, leurs adduits d'oxyde d'alkylène et leurs mélanges.

Les polyisocyanates, représentés par **R2** dans la formule **(A)** ci-dessus, sont de préférence choisis parmi les diisocyanates, et plus préférentiellement parmi ceux représentés par la formule générale $R(NCO)_2$, dans laquelle **R** représente un groupe hydrocarboné aliphatique
20 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.

Le ou les diisocyanates utilisables dans la présente invention sont avantageusement
25 choisis parmi 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,
30 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 diphenyl méthane et les mélanges avec ses isomères 2,4-diisocyanate de diphenylméthane et éventuellement 2,2'-diisocyanate de diphenylméthane, diisocyanate-1,5 de naphthalène, et leurs mélanges.

De préférence, les diisocyanates sont des diisocyanates aliphatiques et cycloaliphatiques.

- 5 Plus particulièrement, le polyisocyanate est l'isocyanate de 3-isocyanatométhyle-3,5,5-triméthylcyclohexane.

De préférence, les composés polyhydroxylés, représentés par R_3 dans la formule (A) ci-dessus, sont choisis parmi les diols de lactone, leurs adduits d'oxyde d'alkylène et leurs mélanges.

- 10 Le terme « diol » est destiné à inclure des mélanges de diols ainsi que des mélanges contenant de faibles taux de triols ou de tétrols qui n'affectent pas excessivement les propriétés du produit final.

- 15 A titre d'oxydes d'alkylène utilisables selon la présente invention, on peut par exemple citer l'oxyde d'éthylène, le 1,2-époxypropane, le 1,2-époxybutane, le 2,3-époxybutane, l'oxyde d'isobutylène, l'épichlorhydrine, et leurs mélanges.

Les polyols de lactone peuvent être préparés en faisant réagir une lactone, telle que l'épsilon-caprolactone ou un mélange d'épsilon-caprolactone et d'un oxyde d'alkylène, avec un initiateur polyfonctionnel tel qu'un alcool polyhydrique.

- 20 Le terme « polyol de lactone » comprend également les divers copolymères tels que les copolyesters de lactone, les polyester/ polycarbonates de lactone, les polyester/ polyéthers de lactone, et le polyester/ polyéther/ polycarbonate de lactone / polycarbonate.

De préférence, le composé polyhydroxylé est le diol de caprolactone.

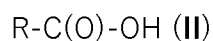
- 25 Le rapport pondéral entre la quantité du ou des composé(s) polyhydroxylé(s), choisi(s) parmi les polyols de lactone, leurs adduits d'oxyde d'alkylène et leurs mélanges, et la quantité du ou des polyisocyanate(s) est de préférence supérieur ou égal 1, et plus préférentiellement compris entre 1 et 5.

Le rapport molaire entre les fonctions isocyanates et la somme des fonctions alcools et amines (c'est-à-dire fonctions alcools + amines) va de préférence de 0,8 à 1,5.

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, le polyuréthane fonctionnalisé selon l'invention est obtenu à partir d'au moins un prépolymère résultant de la réaction de polymérisation d'au moins un polyisocyanate choisi parmi les diisocyanates aliphatiques, les diisocyanates cycloaliphatiques et leurs mélanges, et d'au moins un composé polyhydroxylé choisi parmi les polyols de lactone, leurs adduits d'oxyde d'alkylène et leurs mélanges. En d'autres termes, le prépolymère est de préférence de formule (A) dans laquelle R_2 représente un polyisocyanate choisi parmi les diisocyanates aliphatiques, les diisocyanates cycloaliphatiques et leurs mélanges, et R_3 représente un composé polyhydroxylé choisi parmi les polyols de lactone, leurs adduits d'oxyde d'alkylène et leurs mélanges.

Plus préférentiellement, le prépolymère résulte de la réaction de l'isocyanate de 3-isocyanatométhyle-3,5,5-triméthylcyclohexane et du diol de caprolactone. En d'autres termes, le prépolymère est plus préférentiellement de formule (A) dans laquelle R_2 représente un radical 3-isocyanatométhyle-3,5,5-triméthylcyclohexane et R_3 représente un radical diol de caprolactone.

De préférence, le composé (ou monomère) hydrophile, représenté par R_1 dans la formule (A) ci-dessus, est choisi parmi les composés de formule (II) suivante :



dans laquelle, R représente une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée en C_1 à C_{10} , substituée par un ou plusieurs groupement hydroxy.

Plus préférentiellement, R représente une chaîne alkyle ramifiée, saturée en C_1 à C_{10} , mieux encore en C_1 à C_6 , substituée par un ou plusieurs groupements hydroxy.

De préférence, le composé hydrophile est l'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)propionique.

Le prépolymère de formule (A) selon l'invention peut être neutralisé par une base, par exemple une amine primaire, secondaire ou tertiaire, l'amine pouvant comporter ou non des substituants (hydroxyle), comme l'amino-2-méthyl-2-propanol, et les formes salifiées ou quaternisées de ceux-ci. Plus particulièrement, le prépolymère est neutralisé par une amine tertiaire telle que la diisopropyléthylamine. D'autres bases peuvent être utilisées comme la potasse, la soude ou l'ammoniaque.

Les groupes carboxyliques peuvent être neutralisés avant ou après la formation du prépolymère de formule (A). En d'autres termes, la neutralisation peut être effectuée avant ou après l'ajout du ou des monomères polyisocyanates.

Une fois formé, le prépolymère de formule (A) est allongé avec au moins un extenseur de chaîne.

Les extendeurs de chaîne utilisables selon la présente invention sont de préférence choisis parmi les diols à bas poids moléculaires.

- 5 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.

De préférence, les extendeurs de chaîne sont choisis parmi les diols à bas poids
10 moléculaire, ayant moins de 20 atomes de carbone, et 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 pentane 1,5-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-
15 hydroxycyclohexyle)propane), et leurs mélanges.

Après réaction avec l'extenseur de chaîne, le polyuréthane est fonctionnalisé avec au moins un monomère de type organosilane de formule (I) telle que définie précédemment.

De préférence, le ou les monomères de type organosilanes sont choisis parmi les composés de formule (I) pour lesquels R_6 représente un groupe alkyle comprenant de 1 à
20 4 atomes de carbone et/ou R_7 représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone.

Selon un mode de réalisation particulier préféré, R_6 représente un groupe alkyle linéaire comprenant de 1 à 4 atomes de carbone. De préférence, R_6 représente le groupe éthyle.

Selon un autre mode de réalisation préféré, R_7 représente un groupe alkyle linéaire
25 comprenant de 1 à 4 atomes de carbone. De préférence, R_7 représente le groupe méthyle ou éthyle.

De préférence, R_4 représente un atome d'hydrogène.

Avantageusement, R_5 est une chaîne hydrocarbonée acyclique en C_1 à C_6 , linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée. Plus préférentiellement, R_5 est une chaîne hydrocarbonée
30 linéaire et saturée en C_1 à C_6 , et mieux encore. R_5 est une chaîne hydrocarbonée linéaire et saturée en C_2 à C_4 .

De préférence, R_5 est une chaîne hydrocarbonée linéaire et saturée en C_1 à C_6 , R_4 représente un atome d'hydrogène, R_6 représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone, et R_7 représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone.

5 De préférence z est égal à 3.

Le ou les monomère(s) de type organosilane de formule (I) sont avantageusement choisis parmi le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES), le 3-aminoéthyltriéthoxysilane (AETES), le 3-aminopropylméthyl-diéthoxysilane, le N-(2-aminoéthyl)-3-

10 aminopropyltriéthoxysilane, le 3-(m-aminophénoxy)propyltriméthoxysilane, le p-aminophényltriméthoxysilane, le N-(2-aminoéthylaminométhyl)phényltriméthoxysilane, et leurs mélanges, et plus préférentiellement parmi le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES), le 3-aminoéthyltriéthoxysilane (AETES), le 3-aminopropylméthyl-diéthoxysilane, le N-(2-aminoéthyl)-3-aminopropyltriéthoxysilane et leurs mélanges.

15 Mieux encore, le monomère de type organosilane de formule (I) est le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES).

De préférence, le ou les monomères de type organosilane représente(nt) de 1 à 20% en poids, et plus préférentiellement de 2 à 15% en poids, par rapport au poids total du polyuréthane.

20 Les polyuréthanes de l'invention sont de préférence obtenus par le procédé suivant :
(1)- Le prépolymère de formule (A) est préalablement synthétisé par réaction du ou des monomères polyisocyanate(s), et du ou des monomère(s) polyhydroxylé(s) choisi(s) parmi les polyols de lactone, leurs adduits d'oxyde d'alkylène et leurs mélanges, en présence d'un catalyseur, et de préférence un catalyseur à base d'étain tel que l'éthyl-2-
25 hexanoate d'étain. Les monomères hydrophiles sont également ajoutés au milieu réactionnel, et leurs fonctions acides sont neutralisées par l'ajout d'au moins une base organique telle que définie précédemment. Cette étape de polymérisation est de préférence effectuée dans un solvant, et plus particulièrement dans l'acétone ou la méthyléthylcétone. Cette étape de polymérisation est de préférence effectuée à une
30 température comprise entre 50 et 90° C, et plus préférentiellement entre 50 et 85° C.
(2)- Le prépolymère ainsi formé est alors allongé par ajout du ou des extendeurs de

chaîne avant d'être fonctionnalisé à l'aide des composés organosilanes.

(3)- De l'eau est éventuellement ajoutée,

(4)- Le solvant peut être éliminé totalement ou partiellement par distillation.

(5)- Un ou plusieurs solvants organiques peuvent ensuite être ajoutés à la composition contenant les polymères et éventuellement l'eau.

5

Ainsi, il est possible d'obtenir une dispersion aqueuse de particules de polyuréthane(s) fonctionnalisé(s) tel(s) que défini(s) selon la présente invention. De préférence, la dispersion aqueuse ainsi obtenue est un latex.

Les particules de polyuréthane fonctionnalisé peuvent avoir un diamètre moyen allant jusqu'à environ 1000 nm, par exemple d'environ 30 nm à environ 500 nm. Ces tailles de particules peuvent être mesurées avec un granulomètre laser (par exemple Brookhaven BI90).

10

La teneur en polyuréthane fonctionnalisé (matière sèche), présent dans la solution finale (acétone, méthyléthylcétone ou dispersion aqueuse), va de préférence de 20 à 70% en poids, par rapport au poids total de la solution.

15

Composition

La composition utile selon l'invention est de préférence une composition de traitement des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

20

La composition utilisée selon l'invention comprend au moins un polyuréthane particulier, fonctionnalisé par au moins un groupement organosilane tels que définis précédemment.

La teneur du ou des polyuréthane(s) fonctionnalisé(s), présent(s) dans la composition selon l'invention, va de préférence de 1 à 30% en poids, et plus préférentiellement de 5 à 25% en poids, par rapport au poids total de la composition.

25

Selon un mode de réalisation, la composition selon la présente invention comprend en outre un ou plusieurs pigments.

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%.

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.

- 5 Ces pigments peuvent se présenter sous forme de poudre ou de pâte pigmentaire. Ils peuvent être enrobés ou non enrobés.

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.

- 10 Le pigment peut de préférence 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.

- 15 Le pigment peut de préférence 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. Le pigment organique peut notamment être choisi parmi les composés nitroso, nitro, azo, xanthène, quinoléine, anthraquinone, phtalocyanine, de type complexe métallique, isoindolinone, isoindoline, quinacridone, périnone, pérylène,
20 dicétopyrrolopyrrole, thioindigo, dioxazine, triphénylméthane, quinophtalone.

- 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, le rouge sorgho, les pigments bleus codifiés dans le Color Index sous les
25 références CI 42090, 69800, 69825, 73000, 74100, 74160, les pigments jaunes codifiés dans le Color Index sous les références CI 11680, 11710, 15985, 19140, 20040, 21100, 21108, 47000, 47005, les pigments verts codifiés dans le Color Index sous les références CI 61565, 61570, 74260, les pigments oranges codifiés dans le Color Index sous les
30 références CI 11725, 15510, 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, 17200, 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.

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.

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.

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.

Parmi les colorants, on peut citer le carmin de cochenille. 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).

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

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.

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

A titre d'exemples de pigments à effets spéciaux, on peut citer les pigments nacrés tels que le mica titane recouvert avec un oxyde de fer, le mica recouvert avec un oxyde de fer, le mica recouvert d'oxychlorure de bismuth, le mica titane recouvert avec de l'oxyde de chrome, le mica titane recouvert avec un colorant organique notamment du type précité

ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth. Il peut également s'agir de particules de mica à la surface desquelles sont superposées au moins deux couches successives d'oxydes métalliques et/ou de matières colorantes organiques.

5 Les nacres peuvent plus particulièrement posséder une couleur ou un reflet jaune, rose, rouge, bronze, orangé, brun, or et/ou cuivré.

A titre illustratif des nacres pouvant être mises en œuvre dans le cadre de la présente invention, on peut notamment citer les nacres de couleur or notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous le nom Gold 222C (Cloisonne), Sparkle gold (Timica), Gold 4504 (Chromalite) et Monarch gold 233X (Cloisonne) ; les nacres bronzes
10 notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Bronze fine (17384) (Colorona) et Bronze (17353) (Colorona), par la société Eckart sous la dénomination Prestige Bronze et par la société ENGELHARD sous la dénomination Super bronze (Cloisonne) ; les nacres oranges notamment commercialisées par la société
15 ENGELHARD 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 ENGELHARD sous la dénomination Nu-antique copper 340XB (Cloisonne) et Brown CL4509 (Chromalite) ; les nacres à reflet cuivre notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Copper 340A (Timica)
20 et par la société Eckart sous la dénomination Prestige Copper ; 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 ENGELHARD sous la dénomination Yellow (4502) (Chromalite) ; les nacres de teinte rouge à reflet or notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous la
25 dénomination Sunstone G012 (Gemtone) ; les nacres noires à reflet or notamment commercialisées par la société ENGELHARD 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), Dark Blue (117324) (Colorona), les nacres blanches à reflet argenté notamment commercialisées par la société MERCK
30 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.

En plus des nacres sur un support mica, on peut 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.

5 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
10 thermochromiques et les quantum dots, commercialisés par exemple par la société Quantum Dots Corporation.

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.

15 La taille du pigment utilisé dans la composition cosmétique selon la présente invention est généralement comprise entre 10 nm et 200 μ m, de préférence entre 20 nm et 80 μ m, et plus préférentiellement entre 30 nm et 50 μ m.

Les pigments peuvent de préférence être dispersés dans le produit grâce à un agent dispersant.

20 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
25 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 750 g/mole tel que celui vendu sous le nom de Solsperse 21 000 par la société Avecia, le
30 polyglycéryl-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.

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.

- 5 Les pigments utilisables dans la composition cosmétique selon l'invention peuvent être traités en surface par un agent organique.

Ainsi les pigments préalablement traités en surface utilisables 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

10 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 acides aminés ; 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,

15 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 ; les polysaccharides, par exemple le chitosane, la cellulose et ses dérivés ; le polyéthylène ; les polymères

20 (méth)acryliques, par exemple les polyméthylmethacrylates ; les polymères et copolymères contenant des motifs acrylates ; les protéines ; les alcanamines ; les composés siliconés, par exemple les silicones, les polydiméthylsiloxanes, les alcoxysilanes, les alkylsilanes, les siloxy-silicates ; les composés organiques fluorés, par exemple les perfluoroalkyle éthers ; les composés fluoro-siliconés.

- 25 Les pigments traités en surface utilisables dans la composition cosmétique selon l'invention peuvent aussi avoir été traités par un mélange de ces composés et/ou avoir subi plusieurs traitements de surface.

Les pigments traités en surface utilisables dans le cadre de la présente invention peuvent être préparés selon des techniques de traitement de surface bien connues de

30 l'homme de l'art ou trouvés tels quels dans le commerce.

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

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.

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.

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

L'agent pour le traitement de surface peut de préférence représenter de 0,1 à 50% en poids du poids total des pigments traités en surface, plus préférentiellement de 0,5 à 30% en poids, et mieux encore de 1 à 10% en poids.

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

- un traitement PEG-Silicone comme le traitement de surface AQ commercialisé par LCW ;
- un traitement Chitosane comme le traitement de surface CTS commercialisé par LCW ;
- un traitement Triéthoxycaprylylsilane comme le traitement de surface AS commercialisé par LCW ;
- un traitement Méthicone comme le traitement de surface SI commercialisé par LCW ;
- un traitement Diméthicone comme le traitement de surface Covasil 3.05 commercialisé par LCW ;
- un traitement Diméthicone / Triméthylsiloxysilicate comme le traitement de surface Covasil 4.05 commercialisé par LCW ;
- un traitement Lauroyl Lysine comme le traitement de surface LL commercialisé par LCW ;
- un traitement Lauroyl Lysine Diméthicone comme le traitement de surface LL / SI commercialisé par LCW ;
- un traitement Myristate de Magnésium comme le traitement de surface MM commercialisé par LCW ;
- un traitement Dimyristate d'Aluminium comme le traitement de surface MI commercialisé par Miyoshi ;
- un traitement Perfluoropolyméthylisopropyl éther comme le traitement de surface FHC commercialisé par LCW ;

- un traitement Isostéaryl Sébacate comme le traitement de surface HS commercialisé par Miyoshi ;
- un traitement Disodium Stéaroyl Glutamate comme le traitement de surface NAI commercialisé par Miyoshi ;
- 5 - un traitement Diméthicone / Disodium Stéaroyl Glutamate comme le traitement de surface SA / NAI commercialisé par Miyoshi ;
- un traitement Phosphate de Perfluoroalkyle comme le traitement de surface PF commercialisé par Daito ;
- un traitement Copolymère acrylate / Diméthicone et Phosphate de Perfluoroalkyle
- 10 comme le traitement de surface FSA commercialisé par Daito ;
- un traitement Polyméthylhydrogène siloxane / Phosphate de Perfluoroalkyle comme le traitement de surface FS01 commercialisé par Daito ;
- un traitement Lauryl Lysine / Aluminium Tristéarate comme le traitement de surface LL-StAl commercialisé par Daito ;
- 15 - un traitement Octyltriéthylsilane comme le traitement de surface OTS commercialisé par Daito ;
- un traitement Octyltriéthylsilane / Phosphate de Perfluoroalkyle comme le traitement de surface FOTS commercialisé par Daito ;
- un traitement Copolymère Acrylate / Diméthicone comme le traitement de surface ASC
- 20 commercialisé par Daito ;
- un traitement Isopropyl Titanium Triisostéarate comme le traitement de surface ITT commercialisé par Daito ;
- un traitement Cellulose Microcristalline et Carboxyméthyl Cellulose comme le traitement de surface AC commercialisé par Daito ;
- 25 - un traitement Cellulose comme le traitement de surface C2 commercialisé par Daito ;
- un traitement copolymère Acrylate comme le traitement de surface APD commercialisé par Daito ; et
- un traitement Phosphate de Perfluoroalkyle / Isopropyl Titanium Triisostéarate comme le traitement de surface PF + ITT commercialisé par Daito.
- 30 La composition selon la présente invention peut éventuellement comprendre en outre un ou plusieurs pigments non traités en surface.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le ou les pigments sont des pigments minéraux.

Selon un autre mode particulier de l'invention, le ou les pigments sont choisis parmi les nacres.

La quantité du ou des pigments, présent(s) dans la composition colorante selon l'invention, va de préférence de 0,5 à 40% en poids, et plus préférentiellement de 1 à 20%
5 en poids, par rapport au poids total de la composition colorante.

Le rapport pondéral entre la quantité du ou des polyuréthane(s) fonctionnalisés et la quantité du ou des pigment(s), présent(s) dans la composition selon l'invention, est supérieur ou égal à 1, plus préférentiellement supérieur ou égal à 1,5, et mieux encore ce rapport pondéral va de 1,5 à 10.

10 La composition selon l'invention comprend le(s) polyuréthane(s) fonctionnalisés en solution ou sous forme de dispersion.

La composition selon la présente invention peut comprendre de l'eau. De préférence, la teneur en eau est supérieure ou égale à 30% en poids, par rapport au poids total de la composition.

15 De préférence, la teneur en eau, présente dans la composition de l'invention, va de 30 à 80% en poids, et plus préférentiellement de 50 à 75% en poids, par rapport au poids total de la composition.

La composition selon la présente invention peut éventuellement comprendre un ou plusieurs solvants organiques, ou leurs mélanges.

20 A titre de solvant organique, on peut par exemple citer, les alcanols, linéaires ou ramifiés, en C₂ à C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les polyols et éthers de polyols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, l'hexylène glycol, le dipropylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools ou éthers aromatiques comme l'alcool benzylique
25 ou le phénoxyéthanol, et leurs mélanges.

D'autres solvants peuvent également être utilisés tels que l'acétone, l'acétate de butyle ou la méthyléthylcétone.

Selon une forme préférée de l'invention, le ou les polyuréthanes particuliers de l'invention sont obtenus par le procédé suivant puis mis en oeuvre dans la composition
30 utile du procédé de mise en forme :

- (1)- Le prépolymère de formule (A) est préalablement synthétisé par réaction du ou des monomères polyisocyanate(s), et du ou des monomère(s) polyhydroxylé(s) choisi(s) parmi les polyols de lactone, leurs adduits d'oxyde d'alkylène et leurs mélanges, en présence d'un catalyseur, et de préférence un catalyseur à base d'étain tel que l'éthyl-2-hexanoate d'étain. Les monomères hydrophiles sont également ajoutés au milieu réactionnel, et leurs fonctions acides sont neutralisées par l'ajout d'au moins une base organique telle que définie précédemment. Cette étape de polymérisation est de préférence effectuée dans un solvant, et plus particulièrement dans l'acétone ou la méthyléthylcétone. Cette étape de polymérisation est de préférence effectuée à une température comprise entre 50 et 90° C, et plus préférentiellement entre 50 et 85° C.
- (2)- Le prépolymère ainsi formé est alors allongé par ajout du ou des extendeurs de chaîne avant d'être fonctionnalisé à l'aide des composés organosilanes.
- (3)- De l'eau est ajoutée,
- (4) le solvant est éliminé totalement par distillation.
- Autrement dit, selon cette forme préférée de l'invention, le ou les polyuréthanes particuliers de l'invention sont obtenus sous forme de dispersion aqueuse et mis en oeuvre tel quel dans la composition utile du procédé de mise en forme.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, le ou les polyuréthanes particuliers de l'invention sont obtenus par le procédé suivant puis mis en oeuvre dans la composition utile du procédé de mise en forme :

- (1)- Le prépolymère de formule (A) est préalablement synthétisé par réaction du ou des monomères polyisocyanate(s), et du ou des monomère(s) polyhydroxylé(s) choisi(s) parmi les polyols de lactone, leurs adduits d'oxyde d'alkylène et leurs mélanges, en présence d'un catalyseur, et de préférence un catalyseur à base d'étain tel que l'éthyl-2-hexanoate d'étain. Les monomères hydrophiles sont également ajoutés au milieu réactionnel, et leurs fonctions acides sont neutralisées par l'ajout d'au moins une base organique telle que définie précédemment. Cette étape de polymérisation est de préférence effectuée dans un solvant, et plus particulièrement dans l'acétone ou la méthyléthylcétone. Cette étape de polymérisation est de préférence effectuée à une température comprise entre 50 et 90° C, et plus préférentiellement entre 50 et 85° C.

(2)- Le prépolymère ainsi formé est alors allongé par ajout du ou des extendeurs de chaîne avant d'être fonctionnalisé à l'aide des composés organosilanes.

(4) le solvant est éliminé partiellement par distillation.

Autrement dit, selon cette forme particulière de l'invention, le ou les polyuréthanes particuliers de l'invention sont obtenus sous forme de solution dans un solvant, à une concentration de préférence de 20 à 70% en poids, et mis en oeuvre tel quel dans la composition utile du procédé de mise en forme.

De préférence, la composition est sous forme de dispersion, en particulier de dispersion dans l'eau.

10 Plus préférentiellement, la composition est sous forme de dispersion dans l'eau, et pouvant contenir un(des) solvant(s) organique(s) choisi parmi l'acétone, l'acétate de butyle, la méthyléthylcétone et leurs mélanges en des teneurs notamment de 0,0001% à 5% en poids par rapport au poids total de la composition.

Lorsqu'ils sont présents, les solvants organiques représentent habituellement de 15 0,0001% à 40% en poids, plus préférentiellement de 50 à 85% en poids, par rapport au poids total de la composition.

La composition selon la présente invention peut éventuellement comprendre en outre un ou plusieurs additifs, différents des composés de l'invention et parmi lesquels on peut citer les tensioactifs cationiques, anioniques, non-ioniques, amphotères ou 20 zwitterioniques, les polymères anioniques, non-ioniques, amphotères ou leurs mélanges, les agents antipelliculaires, les agents antiséborrhéiques, les agents antichute et/ou repousse des cheveux, les vitamines et pro-vitamines dont le panthénol, les filtres solaires organiques, les colorants directs, des précurseurs de colorant tels que les bases d'oxydation et les coupleurs, les agents séquestrants, les agents plastifiants, les agents 25 solubilisants, les agents acidifiants, les agents épaississants minéraux ou organiques, notamment les agents épaississants polymériques, les agents anti-oxydants, les hydroxyacides, les parfums, les agents conservateurs et les céramides.

Les additifs ci-dessus peuvent être en général présents en une quantité comprise pour chacun d'entre eux entre 0 et 20% en poids, par rapport au poids total de la composition.

30 **Procédé de traitement**

La présente invention concerne également un procédé de traitement des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant (i) l'application sur les fibres kératiniques du ou des polyuréthanes ou d'une composition tels que définis précédemment.

- 5 La composition décrite ci-dessus peut être mise en œuvre sur fibres kératiniques sèches ou humides ainsi que sur tous types de fibres claires ou foncées, naturelles ou colorées, permanentées, décolorées ou défrisées. De préférence, la composition utile dans le procédé selon l'invention est mise en œuvre sur fibres kératiniques humides.

10 Selon un mode de réalisation particulier du procédé de l'invention, les fibres sont lavées avant application de la composition décrite ci-dessus.

L'application de la composition de l'invention sur fibres kératiniques peut être mise en œuvre par exemple au moyen d'un peigne, d'un pinceau, à l'aide d'une brosse ou aux doigts.

15 L'application de la composition de l'invention sur fibres kératiniques peut également être mise en œuvre par exemple au moyen d'un spray.

20 Le procédé de l'invention peut contenir une étape (ii) de mise en forme des fibres kératiniques. Selon cette étape, les fibres kératiniques peuvent être mises en forme par exemple avec un peigne, une brosse ou au doigt, ou encore être maintenues par des pinces, des bigoudis ou tout autre moyen destiné à maintenir les fibres dans une forme particulière ou à leur donner une forme particulière.

Lorsque la composition de l'invention contient un ou plusieurs pigments, le procédé de l'invention est un procédé de coloration des fibres kératiniques, en particulier les cheveux.

25 En outre, le procédé selon l'invention peut faire intervenir une étape de séchage naturel et/ou éventuellement une étape d'application de chaleur sur les fibres kératiniques à l'aide d'un outil chauffant.

L'étape d'application de la chaleur peut intervenir pendant ou après l'étape d'application de la composition. De préférence, l'étape d'application de la chaleur intervient après l'application de la composition ou du ou des polyuréthane(s) particulier(s) de l'invention.

30 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, l'application de la composition est ensuite suivie d'un séchage à une température de préférence supérieure à 40° C, plus

préférentiellement supérieure à 45° C, et mieux encore, cette température est supérieure à 45° C et inférieure à 220° C.

Ce séchage peut être réalisé immédiatement après l'application de la composition ou après un temps de pose pouvant aller de 1 à 30 minutes, sans étape de rinçage intermédiaire.

5

De préférence, les fibres kératiniques sont séchées, en plus d'un apport de chaleur, avec un flux d'air. Ce flux d'air pendant le séchage permet d'améliorer l'individualisation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

10 L'étape de séchage du procédé de l'invention peut éventuellement être mise en œuvre avec un casque, un sèche-cheveux, un fer à lisser ou un climazon.

L'étape d'application de la chaleur peut être effectuée au moyen de tout dispositif chauffant.

15 Un ou plusieurs outils chauffants peuvent être appliqués de façon unique ou successive sur les cheveux.

L'outil chauffant peut être un fer à lisser, un fer à friser, un fer à cranter, un fer vagueur, un casque, un sèche-cheveux, un système de chauffage infra-rouge, un bigoudi chauffant.

De préférence, l'outil chauffant est un fer à lisser ou un sèche-cheveux.

20 Lorsque l'étape de séchage est mise en œuvre avec un casque ou un sèche-cheveux, la température du séchage est de préférence comprise entre 40 et 110° C, et plus préférentiellement entre 50 et 90° C.

Un fer à lisser peut également être utilisé, la température du séchage est alors de préférence comprise entre 110 et 220° C, et plus préférentiellement entre 140 et 200° C.

25 Une fois le séchage terminé, un rinçage ou un shampooing terminal peut éventuellement être réalisé.

Durant le séchage, la mise en forme des fibres peut être réalisée par une action mécanique exercée sur les fibres telle qu'un peignage, un brossage, ou le passage des doigts.

La présente invention porte également sur l'utilisation d'un ou plusieurs polyuréthane(s) tel(s) que défini(s) précédemment pour la mise en forme des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

5 La présente invention porte en outre sur l'utilisation d'une composition telle que définie précédemment pour la mise en forme des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

Les exemples suivants servent à illustrer l'invention sans toutefois présenter un caractère limitatif.

Exemples

10 – Exemple 1 : synthèse du polyuréthane-f-APTES contenant 6% en poids de monomères APTES, dispersé dans l'eau

Dans un réacteur de 1 litre, sous atmosphère d'argon, on introduit de l'acétone (90g), de la caprolactone diol (CAPA 2200 – 82g), de l'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)propionique (8g), de la diisopropyl éthylamine (7g), afin de neutraliser 90% des motifs acides, et un
15 catalyseur (éthyl-2 hexanoate d'étain – 25ppm). Le milieu est chauffé à une température comprise entre 55 et 60° C.

Lorsque la température est atteinte et que la solution est homogène, 38,9g de diisocyanate d'isophorone sont ajoutés petit à petit. Après 2h30 de réaction, 3,5g de 1,5-pentane diol sont ajoutés. On laisse réagir 3 heures avant d'abaisser la température à
20 40° C.

9g de (3-aminopropyl)triéthoxysilane sont ensuite ajoutés au milieu et l'agitation est maintenue pendant 2 heures.

La dispersion dans l'eau est effectuée le lendemain en ajoutant gouttes à gouttes 345g d'eau dans la solution de synthèse sous agitation à 350 tr/min. L'acétone est ensuite
25 éliminée par distillation et une solution jaune pâle turbide est obtenue.

Le polyuréthane-f-APTES ainsi formé se trouve à un extrait sec de 30% en poids dans l'eau.

– Exemple 2 : synthèse du polyuréthane-f-APTES contenant 14% en poids de monomères APTES, dispersé dans l'eau

30 Dans un réacteur de 1 litre, sous atmosphère d'argon, on introduit de l'acétone (90g), de la caprolactone diol (CAPA 2200 – 82g), de l'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)propionique (8g), de la diisopropyl éthylamine (7g), afin de neutraliser 90% des motifs acides, et un

catalyseur (éthyl-2 hexanoate d'étain – 25ppm). Le milieu est chauffé à une température comprise entre 55 et 60° C.

Lorsque la température est atteinte et que la solution est homogène, 48g de diisocyanate d'isophorone sont ajoutés petit à petit. Après 2h30 de réaction, 1,5g de 1,5-pentane diol

5

sont ajoutés. On laisse réagir 3 heures avant d'abaisser la température à 40° C. 22,5g de (3-aminopropyl)triéthoxysilane sont ensuite ajoutés au milieu et l'agitation est maintenue pendant 2 heures.

La dispersion dans l'eau est effectuée le lendemain en ajoutant gouttes à gouttes 400g d'eau dans la solution de synthèse sous agitation à 350 tr/min. L'acétone est ensuite

10

éliminée par distillation et une solution blanche turpide est obtenue. Le polyuréthane-f-APTES ainsi formé se trouve à un extrait sec de 30% en poids dans l'eau.

– Exemple 3 : synthèse du polyuréthane-f-APTES contenant 6% en poids de monomères APTES, dispersé dans l'eau

15 Dans un réacteur de 1 litre, sous atmosphère d'argon, on introduit de la méthyléthylcétone (90g), de la caprolactone diol (CAPA 2200 – 80g), de l'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)propionique (8g), de la diisopropyl éthylamine (7g), afin de neutraliser 90% des motifs acides, et un catalyseur (éthyl-2 hexanoate d'étain – 25ppm). Le milieu est chauffé à une température comprise entre 80 et 85° C.

20 Lorsque la température est atteinte et que la solution est homogène, 47g de diisocyanate d'isophorone sont ajoutés petit à petit. Après 2h30 de réaction, 2g de 1,5-pentane diol sont ajoutés. On laisse réagir 3 heures avant d'abaisser la température à 40° C. 9g de (3-aminopropyl)triéthoxysilane sont ensuite ajoutés au milieu et l'agitation est maintenue pendant 2 heures.

25 La dispersion dans l'eau est effectuée le lendemain en ajoutant 200g de la méthyléthylcétone puis, gouttes à gouttes 542g d'eau dans la solution de synthèse sous agitation à 350 tr/min. L'acétone est ensuite éliminée par distillation et une solution bleutée turpide est obtenue.

30 Le polyuréthane-f-APTES ainsi formé se trouve à un extrait sec de 24% en poids dans l'eau.

– Exemple 4 : synthèse du polyuréthane-f-APTES contenant 14% en poids de monomères APTES, dispersé dans l'eau

Dans un réacteur de 1 litre, sous atmosphère d'argon, on introduit de la méthyléthylcétone (90g), de la caprolactone diol (CAPA 2200 – 50g), de l'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)propionique (7g), de la diisopropyl éthylamine (6,2g), afin de neutraliser 90% des motifs acides, et un catalyseur (éthyl-2 hexanoate d'étain – 25ppm).

5 Le milieu est chauffé à une température comprise entre 80 et 85° C.

Lorsque la température est atteinte et que la solution est homogène, 44,4g de diisocyanate d'isophorone sont ajoutés petit à petit. Après 2h30 de réaction, 3,1g de 1,5-pentane diol sont ajoutés. On laisse réagir 3 heures avant d'abaisser la température à 40° C.

10 17,2g de (3-aminopropyl)triéthoxysilane sont ensuite ajoutés au milieu et l'agitation est maintenue pendant 2 heures.

La dispersion dans l'eau est effectuée le lendemain en ajoutant gouttes à gouttes 490g d'eau dans la solution de synthèse sous agitation à 350 tr/min. La méthyléthylcétone est ensuite éliminée par distillation et une solution bleutée turpide est obtenue.

15 Le polyuréthane-f-APTES ainsi formé se trouve à un extrait sec de 30% en poids dans l'eau.

– Exemple 5 : synthèse du polyuréthane-f-APTES contenant 6% en poids de monomères APTES, soluble dans l'acétone

Dans un réacteur de un litre, sous atmosphère d'argon, on introduit de l'acétone (61g),
20 de la caprolactone diol (CAPA 2200 – 55,2g), de l'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)propionique (5,4g), de la diisopropyl éthylamine (4,7g), afin de neutraliser 90% des motifs acides, et un catalyseur (éthyl-2 hexanoate d'étain – 25ppm).
Le milieu est chauffé à une température comprise entre 55 et 60° C.

Lorsque la température est atteinte et que la solution est homogène, 26,3g de
25 diisocyanate d'isophorone sont ajoutés petit à petit. Après 2h30 de réaction, 2,4g de 1,5-pentane diol sont ajoutés. On laisse réagir 3 heures avant d'abaisser la température à 40° C.

6,1g de (3-aminopropyl)triéthoxysilane sont ensuite ajoutés au milieu et l'agitation est maintenue pendant 2 heures.

30 A l'issue de la réaction, le polyuréthane-f-APTES ainsi formé se trouve à un extrait sec de 60% en poids dans l'acétone.

– Exemple 6 :_synthèse du polyuréthane-f-APTES contenant 6% en poids de monomères APTES, dispersé dans l'eau

Dans un réacteur de un litre, sous atmosphère d'argon, on introduit de l'acétone (61g), de la caprolactone diol (CAPA 2200 – 55,2g), de l'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)propionique (5,4g), de la diisopropyl éthylamine (4,7g), afin de neutraliser 90% des motifs acides, et un catalyseur (éthyl-2 hexanoate d'étain – 25ppm).

5 Le milieu est chauffé à une température comprise entre 55 et 60° C.

Lorsque la température est atteinte et que la solution est homogène, 26,3g de diisocyanate d'isophorone sont ajoutés petit à petit. Après 2h30 de réaction, 2,4g de 1,5-pentane diol sont ajoutés. On laisse réagir 3 heures avant d'abaisser la température à 40° C.

10 6,1g de (3-aminopropyl)triéthoxysilane sont ensuite ajoutés au milieu et l'agitation est maintenue pendant 2 heures.

La dispersion dans l'eau est effectuée le lendemain en ajoutant gouttes à gouttes 232g d'eau dans la solution de synthèse sous agitation à 350 tr/min. L'acétone est ensuite éliminée par distillation et une solution blanche turpide est obtenue.

15 Le polyuréthane-f-APTES ainsi formé se trouve à un extrait sec de 30% en poids dans l'eau.

– Exemple 7 : _synthèse du polyuréthane-f-APTES contenant 13% en poids de monomères APTES, dispersé dans l'eau

Dans un réacteur de un litre, sous atmosphère d'argon, on introduit de l'acétone (61g),
20 de la caprolactone diol (CAPA 2200 – 48,5g), de l'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)propionique (4,7g), de la diisopropyl éthylamine (4,1g), afin de neutraliser 90% des motifs acides, et un catalyseur (éthyl-2 hexanoate d'étain – 22ppm).
Le milieu est chauffé à une température comprise entre 55 et 60° C.

Lorsque la température est atteinte et que la solution est homogène, 28,4g de
25 diisocyanate d'isophorone sont ajoutés petit à petit. Après 2h30 de réaction, 0,9g de 1,5-pentane diol sont ajoutés. On laisse réagir 3 heures avant d'abaisser la température à 40° C.

13,3g de (3-aminopropyl)triéthoxysilane sont ensuite ajoutés au milieu et l'agitation est maintenue pendant 2 heures.

30 La dispersion dans l'eau est effectuée le lendemain en ajoutant gouttes à gouttes 237g d'eau dans la solution de synthèse sous agitation à 350 tr/min. L'acétone est ensuite éliminée par distillation et une solution blanche turpide est obtenue.

Le polyuréthane-f-APTES ainsi formé se trouve à un extrait sec de 30% en poids dans l'eau.

– Exemple 8 : Effet du polyuréthane-f-APTES dispersé dans l'eau sur la mise en forme des cheveux

(a) Les compositions

Les compositions (A1) à (A8) selon l'invention ont été préparées à partir des ingrédients dont les teneurs, exprimées en pourcentage massique de matière active, par rapport au poids total de chaque composition, sont mentionnées dans le tableau ci-dessous.

[Table 1]

	(A1)	(A2)	(A3)	(A4)	(A5)	(A6)	(A7)	(A8)
polyuréthane-f-APTES dispersé dans l'eau selon l' exemple 1	5%	10%	-	-	-	-	-	-
polyuréthane-f-APTES dispersé dans l'eau selon l' exemple 2	-	-	5%	10%	-	-	-	-
polyuréthane-f-APTES dispersé dans l'eau selon l' exemple 3	-	-	-	-	5%	10%	-	-
polyuréthane-f-APTES dispersé dans l'eau selon l' exemple 4	-	-	-	-	-	-	5%	10%
Eau	Qsp 100%	Qsp 100%	Qsp 100%	Qsp 100%	Qsp 100%	Qsp 100%	Qsp 100%	Qsp 100%

(b) Mode opératoire

10 Les compositions (A1) à (A8) ainsi obtenues ont été appliquées sur des mèches de cheveux à 90% naturels, préalablement lavées et séchées, à raison de 0,5g de composition par mèche de cheveux (de 2,7g). Les mèches ont ensuite été séchées soit à l'air libre, soit à l'aide d'un sèche-cheveux avec brushing.

La rémanence de la mise en forme a été évaluée après un shampoing selon le protocole suivant : les mèches ont été rincées à l'eau tiède en les frottant 5 fois de la racine à la pointe ; puis lavées avec le shampoing UltraDoux de Garnier en les frottant 10 fois de la racine à la pointe ; puis rincées à l'eau tiède en les frottant 15 fois de la racine à la pointe ; puis essorées dans du papier absorbant ; puis séchées à l'air libre.

La fixation est évaluée à la fin de chaque protocole par une note de 0 à 5 (0 : pas de fixation ; 5 : très fixant).

(c) Résultats

Les valeurs des notes pour chacune des compositions (A1) à (A8) sont données dans le tableau ci-dessous.

[Table 2]

	Mèches séchées à l'air libre	Mèches séchées à l'aide d'un sèche-cheveux avec brushing
(A1)	3	3
(A2)	3	3,5
(A3)	4	1
(A4)	4	3
(A5)	3	3
(A6)	3	3,5
(A7)	1,5	1
(A8)	1,5	2

Les résultats ci-dessus montrent que les compositions selon l'invention (A1) à (A8) comprenant un polyuréthane selon l'invention permettent d'obtenir une mise en forme des fibres kératiniques.

[Table 3]

	Mèches séchées à l'air libre		Mèches séchées à l'aide d'un sèche-cheveux avec brushing	
(A2)	3	3	3,5	3
(A5)	3	3	3	3
(A6)	3	3	3,5	3

En outre, les résultats ci-dessus montrent que les compositions (A2), (A5) et (A6) permettent d'obtenir une mise en forme rémanente après un shampoing.

– Exemple 9 : Composition de polyuréthane-f-APTES dispersé dans l'eau et contenant des pigments

(a) Les compositions

Les compositions (A9) et (A10) selon l'invention ont été préparées à partir des ingrédients dont les teneurs, exprimées en pourcentage massique, par rapport au poids total de chaque composition, sont mentionnées dans le tableau ci-dessous.

10 [Table 4]

	Composition A9 invention	Composition A10 invention
polyuréthane-f-APTES dispersé dans l'eau selon l' exemple 6	15% ma	-
polyuréthane-f-APTES dispersé dans l'eau selon l' exemple 7	-	15% ma
Mica enrobé d'oxyde de fer brun	6%	6%
Eau	Qsp 100%	Qsp 100%

ma : matière active

(b) Mode opératoire

Les compositions (A9), (A10) ainsi obtenues ont été appliquées sur des mèches de cheveux à 90% naturels à raison de 0,5g de composition par mèche de cheveux. Les mèches ont ensuite été séchées au sèche-cheveux, puis laissées poser 24 heures à

5 température ambiante.

A l'issue de ces 24 heures, les mèches ont été rincées à l'eau.

La ténacité de la coloration a été évaluée avec un spectrophotomètre Konica Minolta CL-3610A® dans le système L*a*b*. Dans ce système, L* représente l'intensité, plus la valeur de L* est faible, plus la coloration obtenues est intense. La chromaticité est mesurée par

10 les valeurs a* et b*, a* représentant l'axe rouge/vert et b* l'axe jaune/bleu

ΔE permet de mesurer la variation de la couleur au moment de l'application et après 24 h et rinçage à l'eau selon la formule :

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2}$$

dans laquelle, L* représente l'intensité a* et b*, la chromaticité des cheveux après rinçage et L₀* représente l'intensité et a₀* et b₀* la chromaticité des cheveux avant

15 rinçage. La résistance de la couleur est d'autant plus élevée que le ΔE est faible.

(c) Résultats

Les valeurs colorimétriques obtenues pour chacune des compositions (A9) et (A10) sont données dans le tableau ci-dessous.

20 [Table 5]

	L*	a*	b*	ΔE
Exemple A9 (avant rinçage)	46,79	15,22	19,67	-
Exemple A9 (après un rinçage à l'eau)	46,19	15,37	19,73	0,6
Exemple A10 (avant rinçage)	45,53	14,07	18,02	-
Exemple A10 (après un rinçage à l'eau)	45,01	14,19	18,06	0,5

Les résultats ci-dessus montrent que les colorations obtenues à partir des compositions (A9) et (A10), sont résistantes à l'eau.

– Exemple 10 : composition de polyuréthane-f-APTES solubilisée dans l'acétone et de pigments

(a) Les compositions

La composition (A11) selon l'invention a été préparée à partir des ingrédients dont les teneurs, exprimées en pourcentage massique, par rapport au poids total de chaque composition, sont mentionnées dans le tableau ci-dessous.

10 [Table 6]

	Composition A11 invention
polyuréthane-f-APTES soluble dans l'acétone selon l' exemple 5	15% ma
Pigment Red 7	5%
acétone	Qsp 100%

ma : matière active

(b) Mode opératoire

15 La composition (A11) ainsi obtenue sous forme de solution a été appliquée sur des mèches de cheveux à 90% naturels à raison de 0,5g de composition par mèche de cheveux. Les mèches ont ensuite été séchées au sèche-cheveux et démêlées, avant d'être laissées poser 24 heures à température ambiante.

A l'issue de ces 24 heures, les mèches ont été rincées à l'eau, puis lavées avec un shampoing.

20 La ténacité de la coloration a été évaluée dans le système L*a*b* selon le mode opératoire de l'**exemple 9**.

Dans cet **exemple 10**, L^* représente l'intensité a^* et b^* , la chromaticité des cheveux après rinçage ou après lavage et L_0^* représente l'intensité et a_0^* et b_0^* la chromaticité des cheveux avant rinçage et lavage.

La résistance de la couleur est d'autant plus élevée que le ΔE est faible.

5 (c) Résultats

Les valeurs colorimétriques obtenues pour la composition (**A11**) sont données dans le tableau ci-dessous.

[Table 7]

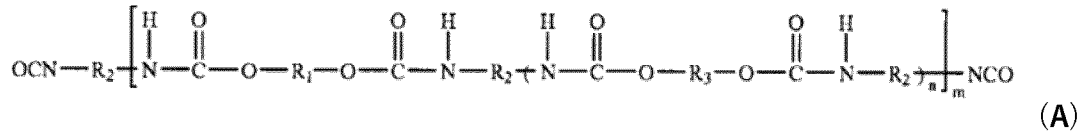
	L^*	a^*	b^*	ΔE
Exemple A11 (avant rinçage et lavage)	29,84	35,02	15,47	-
Exemple A11 (après un rinçage à l'eau)	30,56	34,65	15,67	0,9
Exemple A11 (après 5 shampoings)	29,95	34,41	15,64	1,25

- 10 Les résultats ci-dessus montrent que la composition (**A11**), comprenant le polyuréthane fonctionnalisé de l'invention, conduit à des colorations qui sont non seulement résistantes à l'eau, mais également rémanentes à au moins cinq shampoings.

Revendications

[Revendication 1] Polyuréthane fonctionnalisé issu de la réaction de :

- au moins un prépolymère de formule (A) suivante :



5

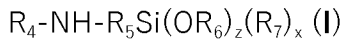
dans laquelle,

- **R₁** représente un radical bivalent d'un composé hydrophile choisi parmi les acides carboxyliques,
 - **R₂** représente un radical d'un polyisocyanate,
 - **R₃** représente un radical d'un composé polyhydroxylé choisi parmi les polyols de lactone, leurs adduits d'oxyde d'alkylène et leurs mélanges,
 - **n** représente un entier allant de 1 à 5, et
 - **m** est supérieur à 1,
- au moins un extenseur de chaîne, et

10

- au moins un monomère de type organosilane de formule (I) suivante

15



dans laquelle,

- **R₄** représente un atome d'hydrogène ou une chaîne hydrocarbonée en C₁ à C₄, linéaire ou ramifiée,
 - **R₅** représente une chaîne hydrocarbonée en C₁ à C₂₂, notamment en C₁ à C₂₀, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, cyclique ou acyclique, pouvant être interrompue par un hétéroatome (O, S, NH) ou un groupement carbonyle (CO), R₅ étant lié à l'atome de silicium directement via un atome de carbone ;
 - **R₆** et **R₇**, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 6 atomes de carbone,
 - **z** désigne un nombre entier allant de 1 à 3, et
 - **x** désigne un nombre entier allant de 0 à 2,
- avec z+x=3.

25

[Revendication 2] Polyuréthane selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le polyisocyanate est choisi parmi les diisocyanates

[Revendication 3] Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le polyisocyanate est choisi parmi les diisocyanates représentés par la formule générale $R(NCO)_2$, dans laquelle **R** 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.

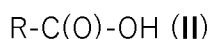
[Revendication 4] Polyuréthane selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polyisocyanate est l'isocyanate de 3-isocyanatométhyle-3,5,5-triméthylcyclohexane.

[Revendication 5] Polyuréthane selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composé polyhydroxylé est choisi parmi les diols de lactone, leurs adduits d'oxyde d'alkylène et leurs mélanges.

[Revendication 6] Polyuréthane selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composé polyhydroxylé est le diol de caprolactone.

[Revendication 7] Polyuréthane selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le rapport pondéral entre la quantité du ou des composé(s) polyhydroxylé(s), choisi(s) parmi les polyols de lactone, leurs adduits d'oxyde d'alkylène et leurs mélanges, et la quantité du ou des polyisocyanate(s) est supérieur ou égal 1, et de préférence compris entre 1 et 5.

[Revendication 8] Polyuréthane selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composé hydrophile est choisi parmi les composés de formule (II) suivante :



dans laquelle, R représente une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée en C_1 à C_{10} , substituée par un ou plusieurs groupement hydroxy, de préférence R représente une chaîne alkyle ramifiée, saturée en C_1 à C_{10} , mieux encore en C_1 à C_6 , substituée par un ou plusieurs groupements hydroxy.

[Revendication 9] Polyuréthane selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les extenseur(s) de chaîne sont choisis parmi les diols à bas poids moléculaire, ayant moins de 20 atomes de carbones, et

de préférence parmi l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le propane 1,2-diol, le propane 1,3-diol, le butane 1,4-diol, le pentane 1,5-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.

[Revendication 10] Polyuréthane selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les monomère(s) de type organosilane sont choisis parmi le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES), le 3-aminoéthyltriéthoxysilane (AETES), le 3-aminopropylméthyldiéthoxysilane, le N-(2-aminoéthyl)-3-aminopropyltriéthoxysilane, le 3-(m-aminophénoxy)propyltriméthoxysilane, le p-aminophényltriméthoxysilane, le N-(2-aminoéthylaminométhyl)phénéthyltriméthoxysilane, et leurs mélanges, de préférence parmi le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES), le 3-aminoéthyltriéthoxysilane (AETES), le 3-aminopropylméthyldiéthoxysilane, le N-(2-aminoéthyl)-3-aminopropyltriéthoxysilane et leurs mélanges, et plus préférentiellement le monomère de type organosilane est le 3-aminopropyltriéthoxysilane.

[Revendication 11] Polyuréthane selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les monomères de type organosilane représente(nt) de 1 à 20% en poids, et de préférence de 2 à 15% en poids, par rapport au poids total du polyuréthane.

[Revendication 12] Composition comprenant un ou plusieurs polyuréthane(s) fonctionnalisés tel(s) que défini(s) à l'une quelconque des revendications 1 à 11.

[Revendication 13] Composition selon la revendication 12 comprenant un ou plusieurs pigment(s).

[Revendication 14] Composition selon la revendications 12 ou 13, caractérisée en ce que la quantité totale du ou des polyuréthane(s) fonctionnalisés va de 1 à 30% en poids, et de préférence de 5 à 25% en poids, par rapport au poids total de la composition.

[Revendication 15] Composition selon la revendication 13 ou 14, caractérisée en ce que la quantité totale du ou des pigment(s) va de 0,5 à 40% en poids, et plus

préférentiellement de 1 à 20% en poids, par rapport au poids total de la composition.

[Revendication 16] Composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 15, sous forme de dispersion dans l'eau.

5 [Revendication 17] Procédé de traitement des fibres kératiniques comprenant (i.) l'application sur les fibres kératiniques du ou des polyuréthanes tels que définis à l'une quelconque des revendications 1 à 11 ou d'une composition telle que définie à l'une quelconque des revendications 12 à 16 précédentes.

10 [Revendication 18] Procédé selon la revendication précédente, qui comprend (ii.) la mise en forme des fibres kératiniques.

[Revendication 19] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il fait intervenir une étape de séchage naturel et/ou éventuellement une étape d'application de la chaleur sur les fibres kératiniques à l'aide d'un outil chauffant.

15 [Revendication 20] Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 19 qui est un procédé de coloration des cheveux dans lequel la composition appliquée contient un ou plusieurs pigments.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/067312

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08G 18/24</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/32</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/34</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/38</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/42</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/75</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/66</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/12</i> (2006.01)i; <i>C08K 3/013</i> (2018.01)i; <i>C08K 3/34</i> (2006.01)i; <i>C08K 5/42</i> (2006.01)i; <i>A61Q 5/10</i> (2006.01)i; <i>A61Q 5/06</i> (2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G; C08K; A61Q		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 5919860 A (ROESLER RICHARD R [US] ET AL) 06 July 1999 (1999-07-06) column 1, line 6 - line 12; claims 1-17 comparative examples 3, 4; column 11, line 35 - column 13, line 42; examples 1, 5 column 10, line 53 - line 56 column 4, line 54 - column 5, line 17	1-16 17-20
X A	US 2002146382 A1 (MALLO RICHARD A [US] ET AL) 10 October 2002 (2002-10-10) paragraphs [0001], [0013], [0018]; claims 1-12 paragraph [0081]; example 11 paragraph [0038] - paragraphs [0041], [0077]	1-16 17-20
A	FR 2907678 A1 (OREAL [FR]) 02 May 2008 (2008-05-02) cited in the application page 1, line 4 - line 5; claims 1-25 examples page 2, line 21 - line 31 page 5, line 27 - page 6, line 21	1-20
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 02 September 2019		Date of mailing of the international search report 09 September 2019
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Paulus, Florian Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2019/067312

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	5919860	A	06 July 1999	AT	276295	T	15 October 2004
				DE	69826224	T2	20 October 2005
				EP	0924230	A1	23 June 1999
				ES	2229438	T3	16 April 2005
				JP	H11263907	A	28 September 1999
				PT	924230	E	30 November 2004
				US	5919860	A	06 July 1999

US	2002146382	A1	10 October 2002	AT	480574	T	15 September 2010
				AU	2001263425	B2	10 August 2006
				BR	0116773	A	13 January 2004
				CA	2434246	A1	13 February 2003
				CN	1487962	A	07 April 2004
				EP	1362072	A1	19 November 2003
				ES	2350970	T3	28 January 2011
				JP	2004521957	A	22 July 2004
				KR	20040067846	A	30 July 2004
				MX	PA03006295	A	04 May 2004
				US	2002146382	A1	10 October 2002
				WO	03011937	A1	13 February 2003

FR	2907678	A1	02 May 2008	CN	101249046	A	27 August 2008
				EP	1935404	A1	25 June 2008
				FR	2907678	A1	02 May 2008
				JP	2008106068	A	08 May 2008
				US	2008127429	A1	05 June 2008

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2019/067312

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE					
INV.	C08G18/24	C08G18/32	C08G18/34	C08G18/38	C08G18/42
	C08G18/75	C08G18/66	C08G18/12	C08K3/013	C08K3/34
	C08K5/42	A61Q5/10	A61Q5/06		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB					
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE					
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08G C08K A61Q					
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche					
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data					
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS					
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents				no. des revendications visées
X A	US 5 919 860 A (ROESLER RICHARD R [US] ET AL) 6 juillet 1999 (1999-07-06) colonne 1, ligne 6 - ligne 12; revendications 1-17 exemple comparatifs 3, 4; colonne 11, ligne 35 - colonne 13, ligne 42; exemples 1, 5 colonne 10, ligne 53 - ligne 56 colonne 4, ligne 54 - colonne 5, ligne 17 -----				1-16 17-20
X A	US 2002/146382 A1 (MALLO RICHARD A [US] ET AL) 10 octobre 2002 (2002-10-10) alinéas [0001], [0013], [0018]; revendications 1-12 alinéa [0081]; exemple 11 alinéa [0038] - alinéas [0041], [0077] ----- -/--				1-16 17-20
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe					
* Catégories spéciales de documents cités:					
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée			"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée			Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale		
2 septembre 2019			09/09/2019		
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016			Fonctionnaire autorisé Paulus, Florian		

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>FR 2 907 678 A1 (OREAL [FR]) 2 mai 2008 (2008-05-02) cité dans la demande page 1, ligne 4 - ligne 5; revendications 1-25 exemples page 2, ligne 21 - ligne 31 page 5, ligne 27 - page 6, ligne 21 -----</p>	1-20

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2019/067312

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5919860	A	06-07-1999	AT 276295 T	15-10-2004
			DE 69826224 T2	20-10-2005
			EP 0924230 A1	23-06-1999
			ES 2229438 T3	16-04-2005
			JP H11263907 A	28-09-1999
			PT 924230 E	30-11-2004
			US 5919860 A	06-07-1999

US 2002146382	A1	10-10-2002	AT 480574 T	15-09-2010
			AU 2001263425 B2	10-08-2006
			BR 0116773 A	13-01-2004
			CA 2434246 A1	13-02-2003
			CN 1487962 A	07-04-2004
			EP 1362072 A1	19-11-2003
			ES 2350970 T3	28-01-2011
			JP 2004521957 A	22-07-2004
			KR 20040067846 A	30-07-2004
			MX PA03006295 A	04-05-2004
			US 2002146382 A1	10-10-2002
			WO 03011937 A1	13-02-2003

FR 2907678	A1	02-05-2008	CN 101249046 A	27-08-2008
			EP 1935404 A1	25-06-2008
			FR 2907678 A1	02-05-2008
			JP 2008106068 A	08-05-2008
			US 2008127429 A1	05-06-2008
