

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①① N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

3 144 001

②① N° d'enregistrement national : 22 14550

⑤① Int Cl⁸ : A 61 K 8/72 (2023.01), A 61 K 8/97, 8/19, A 61 Q 5/00

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 27.12.22.

③③ Priorité :

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

⑦② Inventeur(s) : TAUPIN Simon, SABATIE Laurent et PORTAL Julien.

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*

⑥③ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

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

○ Demande(s) d'extension :

⑦④ Mandataire(s) : CABINET NONY.

⑤④ Procédé de traitement des fibres kératiniques mettant en œuvre au moins un (co)polymère d'alcool polyvinylique (PVA) à fonctions acétoacétates.

⑤⑦ Procédé de traitement des fibres kératiniques mettant en œuvre au moins un (co)polymère d'alcool polyvinylique (PVA) à fonctions acétoacétates

La présente invention concerne un procédé de traitement des fibres kératiniques, en particulier pour le soin, le coiffage et/ou la coloration des fibres kératiniques, de préférence des cheveux, comprenant l'application sur les fibres kératiniques, en une ou plusieurs étapes successives, d'au moins i) un ou plusieurs (co)polymères possédant au moins un motif de formule (I), ainsi que ses isomères optiques, géométriques et/ou solvates, tels que les hydrates, ou une composition le ou les contenant:

(I)
formule (I) dans laquelle Ra, Rb, Rc, Rd, et q sont tels que définis dans la description, ii) au moins de l'eau, et iii) éventuellement au moins un agent réticulant.

Figure pour l'abrégé : Néant

FR 3 144 001 - A1



Description

Titre de l'invention : Procédé de traitement des fibres kératiniques mettant en œuvre au moins un (co)polymère d'alcool polyvinylique (PVA) à fonctions acétoacétates

Domaine technique

- [0001] La présente invention se rapporte plus particulièrement au domaine cosmétique des fibres kératiniques, et notamment à celui du soin, coiffage et/ou coloration des fibres kératiniques, et de préférence des cheveux.
- [0002] Elle vise ainsi à proposer notamment de nouveaux procédés de traitement, notamment cosmétiques, comprenant l'application sur les fibres kératiniques, d'au moins un (co)polymère d'alcool polyvinylique (PVA) à fonctions acétoacétates, d'eau et éventuellement d'au moins un agent réticulant, tout particulièrement intéressants au regard de leurs performances techniques, notamment en termes de tenue des dépôts qu'ils permettent d'obtenir, et des ressentis sensoriels qu'ils procurent à l'utilisateur.

Technique antérieure

- [0003] Les produits cosmétiques nécessitent classiquement la mise en œuvre d'un ou plusieurs polymères filmogènes afin d'obtenir un dépôt de qualité de ces produits sur les matières kératiniques, notamment les fibres kératiniques, et en particulier donnant satisfaction aux attentes détaillées ci-après.
- [0004] Ainsi, dans le domaine du capillaire, il est tout particulièrement attendu que le dépôt formé présente une bonne tenue au contact de l'eau, notamment de la pluie ou lors de la douche ou bien encore de la transpiration ainsi qu'au sébum, voire au contact de matières grasses. Par ailleurs, ce dépôt se doit d'être esthétique, homogène, et ne doit pas craqueler lorsque la chevelure est en mouvement. Les dépôts doivent également être peu voire pas visibles s'ils ne sont pas colorés. Ils peuvent également apporter un effet de brillance à eux seuls, voire permettre de moduler la brillance ou la matité de composés additionnels qui seraient présents dans la composition formant le dépôt.
- [0005] Pour ce faire, il est utilisé dans les produits pour application capillaire, et plus particulièrement dans leurs phases organiques et notamment huileuses, des dispersions de particules de polymère de taille nanométrique, à titre d'agent filmogène.
- [0006] Les compositions de l'art antérieur présentent cependant une tenue, en particulier du coiffage, dans le temps insatisfaisante.
- [0007] Par ailleurs, dans le domaine capillaire, il a récemment été développé une nouvelle gamme de produit dit de maquillage capillaire ou encore « Hair Make-up ». Ces produits garantissent une coloration temporaire des cheveux qui perdure après 1 à 3 shampooings.

- [0008] Ils constituent donc une alternative, particulièrement attractive pour les consommateurs, à la coloration permanente sous réserve bien sûr de garantir effectivement la tenue de l'effet coloriel au contact de l'eau et de quelques shampoings.
- [0009] Cet impératif est également notamment satisfait grâce à la mise en œuvre d'agents filmogènes efficaces.
- [0010] Ainsi, le document FR 2 741 530 propose à cette fin, pour la coloration temporaire des fibres kératiniques, l'utilisation d'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 néanmoins l'inconvénient de s'éliminer facilement au shampoing.
- [0011] Il est par ailleurs proposé dans le document 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.
- [0012] Il est également connu du brevet EP 1 392 222 d'utiliser une composition cosmétique pour le soin et/ou le traitement des matières kératiniques comprenant un polymère supramoléculaire comportant un squelette polymérique et au moins deux groupements capables de former au moins trois liaisons hydrogène, et du brevet EP 1 435 900 d'utiliser une composition capillaire comprenant un polymère supramoléculaire comportant un squelette polymérique et au moins deux groupements capables de former au moins trois liaisons hydrogène et un agent tensio-actif ou un agent de conditionnement des cheveux. Toutefois, avec ces deux alternatives de composition, les performances de tenue du coiffage dans le temps ou à l'eau obtenues demeurent insuffisantes.
- [0013] Il est également connu de WO 2020/026143 des procédés de préparation de compositions comprenant des polysaccharides modifiés. Par ailleurs, le document US 2006/0079599 décrit un adhésif tissulaire à base de polymères à usage médical dont des polymères polyvinyl alcool à groupes ACACs associés à des polyamines sous la forme d'hydrogel. US3342806 et US 3361585 décrivent des composés amidons acétoacétylés.
- [0014] Par ailleurs, le document WO 06/042169 décrit des adhésifs pour tissu, dans des applications médicales et vétérinaires, formés par la réaction de composés poly(hydroxyliques) dérivés avec des groupes acétoacétate et/ou des composés polyamino dérivés avec des groupes acétoacétamide avec un composé de réticulation aminofonctionnel.
- [0015] Il est connu des compositions, notamment cosmétiques, filmogènes comprenant au

moins une phase grasse et au moins un copolymère obtenu par la polymérisation de monomères éthyléniques dont certains sont porteurs de groupes particuliers (voir par exemple WO 2022/136104). De telles compositions nécessitent néanmoins la présence d'une phase grasse qui peut réduire le champ à certaines applications. De plus, de telles compositions ne répondent pas nécessairement au besoin de naturalité exprimé par certains consommateurs.

[0016] Il existe par ailleurs une demande de plus en plus importante des consommateurs pour l'utilisation de compositions d'impact environnemental réduit. En outre de telles compositions nécessitent en général la présence d'une phase grasse ou huileuse.

[0017] Il existe pourtant le besoin de disposer de compositions aqueuses conduisant à des dépôts résistants à l'eau sur les fibres kératiniques, esthétiques, résistants aux mouvements de la chevelure voire permettant de moduler la brillance et la matité.

[0018] D'une manière générale, les procédés et traitements décrits ci-dessus ne permettent pas d'accéder à des dépôts sur les fibres kératiniques, qui donnent satisfaction à l'ensemble des exigences précitées, à savoir une très bonne tenue à l'eau, en particulier aux shampoings pour les cheveux, et/ou aux corps gras, qui peuvent si possible permettre d'ajuster des qualités de brillance ou d'invisibilité et qui, dans le cas d'un usage capillaire, procurent une tenue du coiffage ou une rémanence colorielle très satisfaisante.

[0019] En particulier, l'alcool polyvinylique (PVA) est un polymère intéressant pour des applications cosmétiques. Il s'agit d'un polymère filmogène véhiculable dans l'eau conduisant à des dépôts avec de bonnes propriétés de résistance aux corps gras tels que l'huile d'olive ou le sébum.

[0020] Toutefois, les films de PVA présentent un défaut majeur avec une grande sensibilité à l'eau limitant l'intérêt des PVA pour une application sur les fibres kératiniques, en particulier les cheveux.

Exposé de l'invention

[0021] Il subsiste donc un besoin de procédé de traitement, notamment cosmétique, destiné à une application sur les fibres kératiniques qui permettent d'obtenir un dépôt non collant, qui transfère peu, voire pas du tout, qui soit homogène, esthétiquement acceptable notamment en ne craquelant pas lors des mouvements de la chevelure, et rémanent en particulier à l'eau et/ou à quelques shampoings.

[0022] Il subsiste également un besoin de procédé de traitement, notamment cosmétique, permettant d'obtenir des dépôts qui soient résistants à l'eau et aux matières grasses, telles que le sébum.

[0023] Il demeure également un besoin de procédé de traitement, notamment cosmétique, permettant de procurer des dépôts avec des qualités d'invisibilité lorsque non coloré,

transparent, voire permettant de moduler la brillance et/ou la matité.

[0024] Il demeure également un besoin de procédé de traitement, notamment cosmétique, colorant et destiné à une application capillaire qui permet de procurer des dépôts présentant une bonne résistance à l'eau et aux shampoings pour garantir une tenue de la couleur dans le temps.

[0025] Il existe également aussi un besoin de procédé de traitement, notamment cosmétique, notamment non colorant, destiné à une application capillaire qui permet de procurer des propriétés de coiffage, notamment de tenue des boucles, résistantes à l'eau.

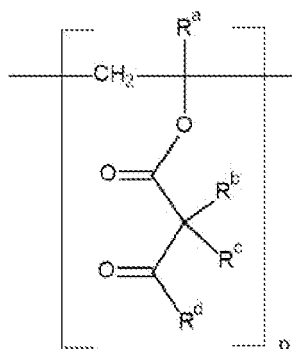
[0026] La présente invention vise précisément à répondre à tout ou partie de ces besoins.

Résumé de l'invention

[0027] Ces problèmes sont résolus par la mise en œuvre d'un procédé de traitement, notamment cosmétique, des fibres kératiniques, en particulier pour le soin, le coiffage et/ou la coloration des fibres kératiniques, de préférence des cheveux, comprenant l'application sur lesdites fibres kératiniques, en une ou plusieurs étapes successives, d'au moins :

[0028] i) un ou plusieurs (co)polymères possédant au moins un motif de formule (I), ainsi que ses isomères optiques, géométriques et/ou solvates, tels que les hydrates, ou une composition le ou les contenant :

[0029] [Chem.1]



(I)

[0030] formule (I) dans laquelle :

[0031] - R^a représente un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₄)alkyle, linéaire ou ramifié, de préférence R^a représente un atome d'hydrogène,

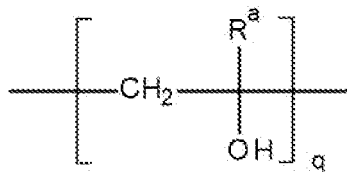
[0032] - R^b et R^c, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₄)alkyle, linéaire ou ramifié, de préférence R^b et R^c représentent un atome d'hydrogène,

[0033] - R^d représente un groupe (C₁-C₄)alkyle, linéaire ou ramifié, de préférence R^d représente un groupe méthyle,

[0034] - p est un entier supérieur ou égal à 2,

[0035] et éventuellement au moins un motif de formule (II) :

[0036] [Chem.2]



(II)

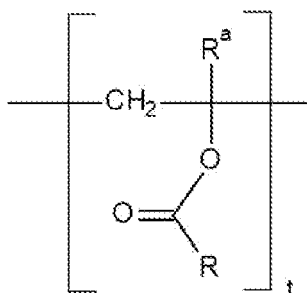
[0037] formule (II) dans laquelle :

[0038] - q représente un entier supérieur ou égal à 2, et

[0039] - R^a représente un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₄)alkyle, linéaire ou ramifié, de préférence R^a représente un atome d'hydrogène ;

[0040] et éventuellement au moins un motif de formule (III) :

[0041] [Chem.3]



(III)

[0042] formule (III) dans laquelle :

[0043] - t représente un entier supérieur ou égal à 2 ;

[0044] - R représente une chaîne hydrocarbonée, cyclique ou acyclique, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, aromatique ou non, comprenant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence R représente un groupe (C₁-C₆)alkyle, en particulier méthyle ; et

[0045] - R^a représente un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₄)alkyle, linéaire ou ramifié, de préférence R^a représente un atome d'hydrogène ;

[0046] ii) de l'eau ; et

[0047] iii) éventuellement un ou plusieurs agent(s) réticulant(s).

[0048] Selon un mode de réalisation préféré, le procédé de traitement l'invention comprend en outre l'application d'au moins iv) un actif cosmétique, en particulier tel que défini ci-après, sur lesdites fibres kératiniques.

[0049] Selon un mode de réalisation préféré, le procédé selon l'invention comprend l'application i) d'au moins un (co)polymère tel que défini précédemment, ses isomères optiques, géométriques, et/ou ses solvates, tels que les hydrates, ou d'une composition le ou les contenant, ii) de l'eau, et éventuellement l'application iii) d'au moins un agent

réticulant, et l'application iv) d'au moins un actif cosmétique, sur lesdites fibres kératiniques.

- [0050] Selon un mode de réalisation préféré, l'eau est au moins appliquée en même temps que i), autrement dit, i) et ii) sont appliqués simultanément, iii) pouvant en outre être appliqué en présence de ii) l'eau ou pas, et lorsque iv) est présent, iv) pouvant en outre être appliqué en présence de ii) l'eau ou pas.
- [0051] L'eau ii) peut aussi être appliquée avant i) et avec i), éventuellement iii), et éventuellement iv). Ainsi, les fibres kératiniques peuvent être humides ou mouillées avant application de i), éventuellement de iii), et éventuellement de iv). A titre d'exemple, les étapes i), éventuellement iii), et éventuellement iv) peuvent être réalisées sur des fibres kératiniques humides, telles que juste essorées par exemple après un shampoing.
- [0052] Selon un mode de réalisation, le procédé comprend l'application de i) et ii) simultanément, éventuellement iii) et éventuellement iv) sur des fibres kératiniques humides ou mouillées.
- [0053] Selon un autre mode de réalisation, le procédé comprend l'application de i), de ii), éventuellement iii), et éventuellement iv) sur des fibres kératiniques sèches.
- [0054] Les inventeurs ont ainsi constaté, de manière surprenante, que l'application sur les fibres kératiniques des ingrédients i), ii), éventuellement iii), et éventuellement iv), permet de procurer des dépôts sur les fibres kératiniques présentant une bonne résistance aux agressions extérieures comme par exemple l'eau, les huiles, la sueur et/ou le sébum, et donc dotés d'une très bonne tenue dans le temps. Avantageusement, les dépôts obtenus avec les procédés selon l'invention sont en outre très homogènes et résistants au mouvement de la chevelure. Ils ne collent pas et ne transfèrent pas. L'application sur les fibres kératiniques des ingrédients i), ii), et éventuellement iii) et/ou iv), permet également de procurer des dépôts sur les fibres kératiniques présentant une bonne résistance aux shampoings et à l'eau.
- [0055] L'application sur les fibres kératiniques des ingrédients i), ii) et éventuellement iii) et/ou iv), permet également d'obtenir des dépôts brillants ou mats lorsque le matériau est réticulé.

Définitions

- [0056] Au sens de la présente invention, dans toute la description, y compris les revendications, et à moins qu'une indication différente ne soit donnée :
- [0057] - Par « *fibres kératiniques* » au sens de la présente invention, on entend désigner les fibres kératiniques, de préférence humaines, plus préférentiellement les cheveux.
- [0058] - Par « *actif cosmétique* » : on entend un composé organique ou organosilicié, ou un composé minéral pouvant être intégré à une composition cosmétique pour apporter un effet sur les matières kératiniques, que cet effet soit immédiat ou apporté par des ap-

plications répétées. A titre d'exemples d'actif cosmétique on peut citer les composés colorés ou non, fluorescents ou non tels que les azurants optiques, ou les filtres UVA et/ou UVB, les actifs destinés à apporter un bénéfice sur les fibres kératiniques, les actifs destinés à lutter contre les effets de la pollution, les actifs antimicrobiens ou bactéricides, les parfums, et les matières colorantes telles que les colorants directs ou les pigments, de préférence les pigments.

- [0059] Préférentiellement, les actifs cosmétiques sont choisis parmi a) les matières colorantes choisies parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges, b) les actifs de soin des fibres kératiniques, c) les filtres UV, et d) leurs mélanges.
- [0060] - Par « *corps gras* », on entend, au sens de la présente invention, un composé organique insoluble dans l'eau à température ordinaire (25 °C) et à pression atmosphérique (760 mm de Hg) (solubilité inférieure à 5 %, et de préférence à 1 %, encore plus préférentiellement à 0,1 %) ; en outre, les corps gras sont solubles dans les solvants organiques dans les mêmes conditions de température et de pression, comme par exemple dans les solvants halogénés tel que le chloroforme, le dichlorométhane, les alcools inférieurs tels que l'éthanol ou les solvants aromatiques tels que le benzène ou le toluène.
- [0061] - Par « (*hétéro*)aryle » on entend les groupes aryle ou hétéroaryle.
- [0062] - Par « (*hétéro*)cycloalkyle » on entend les groupes cycloalkyle ou hétérocycloalkyle.
- [0063] - Les radicaux « *aryle* » ou « *hétéroaryle* » ou la partie aryle ou hétéroaryle d'un radical peuvent être substitués par au moins un substituant porté par un atome de carbone, choisi parmi :
- un radical (poly)(hydroxy)alkyle en C₁-C₆, de préférence en C₁-C₄ ;
 - un atome d'halogène tel que chlore, fluor ou brome ;
 - un groupement hydroxy ;
 - un radical alcoxy en C₁-C₂ ; un radical (poly)-hydroxyalcoxy en C₂-C₄ ;
 - un radical amino ;
 - un radical amino substitué par un ou deux radicaux alkyle, identiques ou différents, en C₁-C₆, de préférence en C₁-C₄ ;
 - un radical acylamino (-N(R)-C(O)-R') dans lequel le radical R est un atome d'hydrogène,
 - un radical alkyle en C₁-C₄ et le radical R' est un radical alkyle en C₁-C₄ ; un radical carbamoyle ((R)₂N-C(O)-) dans lequel les radicaux R, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ;
 - un radical alkylsulfonylamino (R'-S(O)₂-N(R)-) dans lequel le radical R représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ et le radical R' représente un radical alkyle en C₁-C₄, un radical phényle ;
 - un radical aminosulfonyle ((R)₂N-S(O)₂-) dans lequel les radicaux R,

identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ;

- un radical carboxylique sous forme acide ou salifiée (de préférence avec un métal alcalin ou un ammonium, substitué ou non) ;
- un groupement cyano (CN) ;
- un groupement polyhalogéno(C₁-C₄)alkyle, préférentiellement le trifluorométhyle (CF₃).

[0064] - La partie cyclique ou hétérocyclique d'un radical non aromatique peut être substituée par au moins un substituant porté par un atome de carbone choisi parmi les groupements :

- hydroxy,
- alcoxy en C₁-C₄, (poly)hydroxyalcoxy en C₂-C₄,
- alkylcarbonylamino ((R-C(O)-NR'-) dans lequel le radical R' est un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ et le radical R est un radical alkyle en C₁-C₂, amino substitué par un ou deux groupements alkyle identiques ou différents en C₁-C₄ ;
- alkylcarbonyloxy ((R-C(O)-O-) dans lequel le radical R est un radical alkyle en C₁-C₄, amino substitué par un ou deux groupements alkyle identiques ou différents en C₁-C₄ ;
- alkoxycarbonyl ((R-O-C(O)-) dans lequel le radical R est un radical alkyle en C₁-C₄, amino substitué par un ou deux groupements alkyle identiques ou différents en C₁-C₄ ;

[0065] - Un radical cyclique, hétérocyclique, ou une partie non aromatique d'un radical aryle ou hétéroaryle, peut également être substitué par un ou plusieurs groupements oxo.

[0066] - Une chaîne hydrocarbonée est insaturée lorsqu'elle comporte une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples.

[0067] - Un radical « *aryle* » représente un groupement mono ou polycyclique hydrocarboné, condensé ou non, comprenant de 6 à 14 atomes de carbone, et dont au moins un cycle est aromatique ; préférentiellement le radical aryle est un phényle, biphényle, naphthyle, indényle, anthracényle, ou tétrahydronaphthyle.

[0068] - Un radical « *hétéroaryle* » représente un groupement mono ou polycyclique, condensé ou non, comprenant de 5 à 14 chaînons, de 1 à 6 hétéroatomes choisis parmi l'atome d'azote, d'oxygène, de soufre et de sélénium, et dont au moins un cycle est aromatique ; préférentiellement un radical hétéroaryle est choisis parmi acridinyle, benzimidazolyle, benzobistriazolyle, benzopyrazolyle, benzopyridazinyle, benzoquinolyle, benzothiazolyle, benzotriazolyle, benzoxazolyle, pyridinyle, tetrazolyle, dihydrothiazolyle, imidazopyridinyle, imidazolyle, indolyle, isoquinolyle, naphthoimi-

dazolyle, naphthooxazolyle, naphthopyrazolyle, oxadiazolyle, oxazolyle, oxazolo-pyridyle, phénazinyne, phénooxazolyle, pyrazinyne, pyrazolyle, pyrilyne, pyrazoyl-triazyle, pyridyle, pyridinoimidazolyle, pyrrolyne, quinolyle, thiadiazolyle, thiazolyle, thiazolopyridinyne, thiazoylimidazolyle, thiopyrilyne, triazolyle, xanthilyne.

- [0069] - Un radical « *cyclique* » ou « *cycloalkyle* » est un radical hydrocarboné cyclique non aromatique, mono ou polycyclique, condensé ou non, contenant de 5 à 14 atomes de carbone, pouvant comporter de 1 à plusieurs insaturations, de préférence le cycloalkyle est un groupe cyclohexyle.
- [0070] - Un radical « *hétérocyclique* » ou « *hétérocycloalkyle* » est un radical cyclique non aromatique mono ou polycyclique, condensé ou non, contenant de 3 à 9 chaînons, comportant de 1 à 4 hétéroatomes choisis parmi l'atome d'azote, d'oxygène, de soufre et de sélénium, de préférence l'hétérocycloalkyle est choisi parmi epoxyde, pi-pérazinyl, pipéridinyl, morpholinyl, ou dithiolane.
- [0071] - Un radical « *alkyle* » est un radical hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, en particulier en C₁-C₆, de préférence en C₁-C₄.
- [0072] - Un radical « *alcoxy* » est un radical alkyl-oxy pour lequel le radical alkyle est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, en C₁-C₆ préférentiellement en C₁-C₄.
- [0073] - Un radical « *(poly)(hydroxy)alkyle* » désigne un radical alkyle en C₁-C₆, de préférence en C₁-C₄ éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy, de préférence substitué par de 1 à 4 groupes hydroxy, plus particulièrement entre 1 et 3.
- [0074] - Un radical « *sucré* » est un radical monosaccharide ou disaccharide. On peut citer comme radical sucre : le sucrose (ou saccharose), le glucose, le galactose, le ribose, le fucose, le maltose, le fructose, le mannose, l'arabinose, le xylose ou le lactose.
- [0075] - Par « *monosaccharide* », on entend un sucre mono-osidique comprenant au moins 5 atomes de carbone de formule C_x(H₂O)_x, avec x un entier supérieur ou égal à 5, de préférence x est supérieur ou égal à 6, en particulier x est compris inclusivement entre 5 et 7, de préférence x est égal à 6, ils peuvent être de configuration D ou L, et d'anomère alpha ou bêta, ainsi que leurs sels et leurs solvates, tels que les hydrates.
- [0076] - Par « *disaccharide* », on entend un sucre di-osidique qui est un composé constitué de deux oses liés entre eux par des liaisons O-osidiques lesdits composés étant constitués de deux monosaccharides (également appelées mono-osidiques) tels que définis précédemment lesdits unités monosaccharidique comprenant au moins 5 atomes de carbone, de préférence 6, particulièrement les unités mono-osidiques sont reliées entre elles en 1,4 ou 1,6 en anomère α (alpha) ou β (beta), chaque unité osidique pouvant être de configuration L ou D, ainsi que ses sels et ses solvates tels que les hydrates desdits monosaccharides ; il s'agit plus particulièrement de polymères formés de deux oses (ou monosaccharides) ayant pour formule générale : -[C_x(H₂O)_y]₂ - ou -[(CH₂O)_x]₂-, avec x un entier supérieur ou égal à 5, de préférence x est supérieur

ou égal à 6, en particulier x est compris inclusivement entre 5 et 7, de préférence x est égal à 6, et y un entier qui représente $x - 1$.

- [0077] - Par « *polysaccharide* », on entend un sucre poly-osidique qui est un polymère constitué de plusieurs oses liés entre eux par des liaisons O-osidiques lesdits polymères étant constitués d'unités monosaccharides (également appelées mono-osidiques) telles que définies précédemment lesdites unités monosaccharidique comprenant au moins 5 atomes de carbone, de préférence 6, particulièrement les unités mono-osidiques sont reliées entre elles en 1,4 ou 1,6 en anomère α (alpha) ou β (beta), chaque unité osidique pouvant être de configuration L ou D, ainsi que ses sels et ses solvates tels que les hydrates desdits monosaccharides ; il s'agit plus particulièrement de polymères formés d'un certain nombre d'oses (ou monosaccharides) ayant pour formule générale : $-[C_x(H_2O)_y]_w-$ ou $-[(CH_2O)_x]_w-$, avec x un entier supérieur ou égal à 5, de préférence x est supérieur ou égal à 6, en particulier x est compris inclusivement entre 5 et 7, de préférence x est égal à 6, et y un entier qui représente $x - 1$, et w est un entier supérieur ou égal à 2, particulièrement compris inclusivement entre 3 et 3000, plus particulièrement entre 5 et 2500, préférentiellement entre 10 et 2300, particulièrement compris inclusivement entre 15 et 1000, plus particulièrement entre 20 et 500, préférentiellement entre 25 et 200.
- [0078] - Un « *contre-ion anionique* » est un anion ou un groupement anionique associé à la charge cationique ; plus particulièrement le contre-ion anionique est choisi parmi i) les halogénures tels que le chlorure, le bromure ; ii) les nitrates ; iii) les sulfonates parmi lesquels les C_1 - C_6 alkylsulfonates : $Alk-S(O)_2O^-$ tels que le méthylsulfonate ou mésylate et l'éthylsulfonate ; iv) les arylsulfonates : $Ar-S(O)_2O^-$ tel que le benzène-sulfonate et le toluènesulfonate ou tosylate ; v) le citrate ; vi) le succinate ; vii) le tartrate ; viii) le lactate ; ix) les alkylsulfates : $Alk-O-S(O)O^-$ tels que le méthylsulfate et l'éthylsulfate ; x) les arylsulfates : $Ar-O-S(O)O^-$ tels que le benzènesulfate et le toluènesulfate ; xi) les alcoxysulfates : $Alk-O-S(O)_2O^-$ tel que le méthoxy sulfate et l'éthoxysulfate ; xii) les aryloxysulfates : $Ar-O-S(O)_2O^-$, xiii) le phosphate ; xiv) l'acétate ; xv) le triflate ; et xvi) les borates tels que le tétrafluoroborate.
- [0079] - Les « *solvates* » représentent les hydrates ainsi que l'association avec des alcools linéaires ou ramifiés en C_1 - C_4 linéaire ou ramifié tels que l'éthanol, l'isopropanol, le n-propanol.
- [0080] - Par « *filtre UV-A* » on entend un chromophore issu de composé qui filtre (ou absorbe) les rayons ultraviolets UV-A à une longueur d'onde comprise entre 320 et 400 nm. On peut distinguer les filtres UV-A courts (absorbant les rayons à une longueur d'onde comprise entre 320 et 340 nm), les filtres UV-A longs (absorbant les rayons à une longueur d'onde entre 340 et 400 nm).
- [0081] - Par « *filtre UV-B* » on entend un chromophore issu de composé qui filtre (ou

absorbe) les rayons ultraviolets UV-B à une longueur d'onde comprise entre 280 et 320 nm.

- [0082] - Par « *chromophore* » on entend un radical issu d'un composé incolore ou coloré capable d'absorber dans le rayonnement UV et/ou visible à une longueur d'onde λ_{abs} comprise entre 250 et 800 nm. De préférence, le chromophore est coloré, i.e. il absorbe les longueurs d'onde dans le visible, i.e. de préférence entre 400 et 800 nm. De préférence, les chromophores apparaissent colorés à l'œil ; particulièrement entre 400 et 700 nm (*Ullmann's Encyclopedia*, 2005, Wiley-VcH, Verlag « Dyes, General Survey », § 2.1 Basic Principle of Color).
- [0083] - Par « composition *anhydre* » on entend que ladite composition contient une quantité inférieure à 5 % en poids d'eau, préférentiellement inférieure à 3 % en poids d'eau, mieux inférieure à 1 % en poids d'eau, par rapport au poids total de la composition en question, encore plus préférentiellement la composition considérée est exempte d'eau.
- [0084] - Les termes « *agent colorant* » et « *matière colorante* » sont équivalents.
- [0085] - Par « *(co)polymère* », on entend un homopolymère ou un copolymère.
- [0086] - Par « *homopolymère* », on entend un polymère issu de la répétition d'unités polymériques ou monomères, dont lesdits monomères sont tous identiques, i.e. de même natures chimiques (par exemple -A-A-A-A-...-A-A-).
- [0087] - Par « *copolymère* » on entend un polymère issu de la répétition d'unités polymériques ou monomères, dont au moins deux monomères répétitifs sont différents, i.e. de natures chimiques différentes (par exemple -A-B-A-A-...-B-A-, étant entendu que A est différent de B). Par exemple, un polymère constitué d'au moins un motif de formule (I) et d'au moins un motif de formule de formule (II) et/ou de formule (III) est un copolymère au sens de l'invention.
- [0088] - L'expression « *comportant un* » ou « *comprenant un* » doit être comprise comme étant synonyme de « *comportant au moins un* », ou « *comportant un ou plusieurs* » sauf si le contraire est spécifié.
- [0089] - Les expressions « *compris entre ... et ...* », « *comprend de ... à ...* », « *formé de ... à ...* », et « *allant de ... à ...* » doivent se comprendre bornes incluses, sauf si le contraire est spécifié.
- [0090] - Il est entendu que les procédés de traitement selon l'invention, ainsi que les compositions mises en œuvre, sont non thérapeutiques.

Description détaillée

Procédé de traitement des fibres kératiniques

- [0091] - Le premier objet de l'invention est un procédé de traitement en une ou plusieurs étapes mettant en œuvre sur les fibres kératiniques, de préférence les cheveux :

- [0092] i) au moins un (co)polymère, tel que défini précédemment et ci-après, ou une composition le ou les contenant ;
- [0093] ii) au moins de l'eau ;
- [0094] iii) éventuellement au moins un agent réticulant, en particulier tel que défini ci-après ; et
- [0095] iv) éventuellement au moins un actif cosmétique, en particulier tel que défini ci-après.
- [0096] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le procédé de traitement selon l'invention met en œuvre l'application simultanée des ingrédients i), ii), éventuellement iii), et éventuellement iv).
- [0097] Selon un mode de réalisation particulier, les ingrédients i), ii) et iii) sont appliqués simultanément sur les fibres kératiniques, éventuellement avec iv).
- [0098] Selon un mode de réalisation particulier, les ingrédients i), ii), iii) et iv) sont appliqués simultanément sur les fibres kératiniques.
- [0099] Selon un mode de réalisation particulier, le ou les ingrédient(s) i) et ii) sont appliqués simultanément sur les fibres kératiniques, et le ou les ingrédients iii) et éventuellement iv) sont appliqués sur les fibres kératiniques dans une étape séparée, étant entendu que l'ingrédient ii), peut se trouver appliqué également avec iii) et/ou avec iv), lorsque iv) est présent, et que le ou les ingrédients iv), lorsqu'ils sont présents, peuvent se trouver appliqués ensemble avec i) et ii) et/ou iii), de préférence avec i) et ii).
- [0100] Selon un autre mode de réalisation particulier, le ou les ingrédients i) et ii) sont appliqués simultanément sur les fibres kératiniques, puis le ou les ingrédients iii) sont appliqués sur les fibres kératiniques, étant entendu que l'ingrédient ii) peut se trouver appliqué également avec iii), le ou les ingrédients iv) éventuellement présents pouvant se trouver avec i) et ii) et/ou avec iii).
- [0101] Selon un autre mode de réalisation particulier, le ou les ingrédients iii) sont appliqués sur les fibres kératiniques, puis le ou les ingrédients i) et ii) sont appliqués simultanément dans une étape séparée sur les fibres kératiniques, étant entendu que l'ingrédient ii) peut également se trouver appliqué avec iii) et/ou avec iv), lorsque iv) est présent, et que le ou les ingrédients iv) lorsqu'ils sont présents peuvent se trouver appliqués ensemble avec i) et/ou iii).
- [0102] Selon un mode de réalisation, le procédé de traitement est l'application séquentielle en 3 étapes de i) et ii) et éventuellement iv) dans une étape, de iii) et éventuellement iv) et éventuellement ii) dans une étape séparée, et de iv) dans une étape séparée.
- [0103] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le procédé de traitement des fibres kératiniques est un procédé cosmétique pour le soin, le coiffage et/ou la coloration des fibres kératiniques, de préférence des cheveux.
- [0104] Selon un aspect de l'invention, le procédé de traitement des fibres kératiniques selon

l'invention mettant en œuvre les ingrédients i), ii), éventuellement iii), et éventuellement iv), est un traitement pour la coloration des fibres kératiniques, de préférence des cheveux.

[0105] Selon un autre aspect de l'invention, le procédé de traitement des fibres kératiniques selon l'invention mettant en œuvre les ingrédients i), ii), éventuellement iii) et éventuellement iv), est un procédé de coiffage des fibres kératiniques, de préférence des cheveux.

[0106] Selon un mode de réalisation de l'invention, le procédé selon l'invention est un procédé de traitement, notamment cosmétique, des fibres kératiniques, en particulier pour le soin, le coiffage et/ou la coloration des fibres kératiniques, de préférence des cheveux, comprenant l'application sur lesdites fibres kératiniques d'au moins :

[0107] - une composition, dite « C1 », comprenant i) au moins un (co)polymère, tel que défini précédemment ci-après, ii) de l'eau, et éventuellement iv) au moins un actif cosmétique, en particulier tel que défini précédemment et ci-après ; de préférence, la composition « C1 » ne comprend pas iii) d'agent réticulant ; ou une composition, dite « C'1 », comprenant i) au moins un (co)polymère tel que défini précédemment et ci-après, ii) de l'eau, et iv) au moins un actif cosmétique, en particulier tel que défini précédemment et ci-après ; de préférence la composition « C'1 » ne comprend pas iii) d'agent réticulant ;

[0108] - une composition, dite « C2 », comprenant i) au moins un (co)polymère, tel que défini précédemment et ci-après, ii) de l'eau, iii) au moins un agent réticulant tel que défini ci-après, et éventuellement iv) au moins un actif cosmétique, en particulier tel que défini précédemment et ci-après ; de préférence, la composition « C2 » ne comprend pas iv) d'actif cosmétique, en particulier tel que défini précédemment et ci-après ;

[0109] - une composition, dite « C3 », comprenant i) au moins un (co)polymère, tel que défini précédemment et ci-après, ii) de l'eau, iii) au moins un agent réticulant, en particulier tel que défini précédemment et ci-après, et iv) au moins un actif cosmétique, en particulier tel que défini précédemment et ci-après ;

[0110] - une composition, dite « C4 », comprenant iii) au moins un agent réticulant, en particulier tel que défini précédemment et ci-après, éventuellement ii) de l'eau, et éventuellement iv) au moins un actif cosmétique, en particulier tel que défini précédemment et ci-après ; de préférence la composition « C4 » ne comprend pas i) au moins un (co)polymère, tel que défini précédemment et ci-après ; et/ou

[0111] - une composition, dite « C5 », comprenant iv) au moins un actif cosmétique, en particulier tel que défini précédemment et ci-après, et éventuellement ii) de l'eau ; de préférence, la composition « C5 » ne comprend pas i) au moins un (co)polymère, tel que défini précédemment et ci-après et ne comprend pas iii) au moins un agent ré-

ticulant ;

- [0112] étant entendu que le procédé met en œuvre ensemble ou séparément i) au moins un (co)polymère tel que défini précédemment et ci-après et ii) de l'eau, et éventuellement iii) au moins un agent réticulant, en particulier tel que défini précédemment et ci-après, et que les compositions « C1 », « C'1 », « C2 », « C3 », « C4 » et « C5 » peuvent comprendre un ou plusieurs corps gras v), en particulier tel que défini ci-après.
- [0113] Selon un aspect de l'invention, le procédé de traitement des fibres kératiniques, en particulier pour le soin, le coiffage et/ou la coloration des fibres kératiniques, de préférence des cheveux, met en œuvre une composition, dite « C1 », comprenant i) au moins un (co)polymère, tel que défini précédemment et ci-après, ii) de l'eau et éventuellement iv) au moins un actif cosmétique, en particulier tel que défini précédemment et ci-après, notamment choisi parmi a) les agents colorants, tels que les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges, b) les actifs de soin des fibres kératiniques, c) les filtres UV, et d) leurs mélanges, et notamment au moins un agent colorant, plus particulièrement au moins un pigment.
- [0114] Selon un autre aspect de l'invention, le procédé de traitement des fibres kératiniques, en particulier pour le soin, le coiffage et/ou la coloration des fibres kératiniques, de préférence des cheveux, met en œuvre une composition, dite « C'1 », comprenant i) au moins un (co)polymère, tel que défini précédemment et ci-après, ii) de l'eau et iv) au moins un actif cosmétique, en particulier tel que défini précédemment et ci-après, notamment choisi parmi a) les agents colorants, tels que les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges, b) les actifs de soin des fibres kératiniques, c) les filtres UV, et d) leurs mélanges, et notamment au moins un agent colorant, plus particulièrement au moins un pigment. Selon un mode de réalisation préféré, la composition « C'1 » ne comprend pas b) d'actifs de soin des fibres kératiniques et ne comprend pas c) de filtres UV.
- [0115] Selon un autre aspect, le procédé de traitement des fibres kératiniques, en particulier pour le soin, le coiffage et/ou la coloration des fibres kératiniques, de préférence des cheveux, met en œuvre une composition, dite « C1 », comprenant i) au moins un (co)polymère, tel que défini précédemment et ci-après, ii) de l'eau, et éventuellement iv) au moins un actif cosmétique, en particulier tel que défini précédemment et ci-après.
- [0116] Selon un autre aspect, le procédé de traitement des fibres kératiniques, en particulier pour le soin, le coiffage et/ou la coloration des fibres kératiniques, de préférence des cheveux, met en œuvre une composition, dite « C'1 », de préférence cosmétique, comprenant i) au moins un (co)polymère tel que défini précédemment, ii) de l'eau, et iv) au moins un actif cosmétique, tel que défini précédemment, de préférence au moins un pigment.

- [0117] Selon un autre aspect, le procédé de traitement des fibres kératiniques, en particulier pour le soin, le coiffage et/ou la coloration des fibres kératiniques, de préférence des cheveux, met en œuvre une composition, dite « C2 », comprenant i) au moins un (co)polymère, tel que défini précédemment et ci-après, ii) de l'eau, iii) au moins un agent réticulant, en particulier tel que défini précédemment et ci-après, et éventuellement iv) au moins un actif cosmétique, en particulier tel que défini précédemment et ci-après.
- [0118] Selon un autre aspect, le procédé de traitement des fibres kératiniques, en particulier pour le soin, le coiffage et/ou la coloration des fibres kératiniques, de préférence des cheveux, met en œuvre une composition, dite « C3 », comprenant i) au moins un (co)polymère, tel que défini précédemment et ci-après, ii) de l'eau, iii) au moins un agent réticulant, en particulier tel que défini précédemment et ci-après, et iv) au moins un actif cosmétique, en particulier tel que défini précédemment et ci-après.
- [0119] Selon un autre aspect, le procédé de traitement des fibres kératiniques, en particulier pour le soin, le coiffage et/ou la coloration des fibres kératiniques, de préférence des cheveux, met en œuvre une composition, dite « C'3 », comprenant i) au moins un (co)polymère, tel que défini précédemment et ci-après, ii) de l'eau, iii) au moins un agent réticulant, en particulier tel que défini précédemment et ci-après, et iv) au moins un actif cosmétique choisi parmi a) les agents colorants, tels que les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges, et plus particulièrement au moins un pigment. Selon un mode de réalisation préféré, la composition « C'3 » ne comprend pas b) d'actifs de soin des fibres kératiniques et ne comprend pas c) de filtres UV.
- [0120] Selon un mode de réalisation particulier, le procédé de l'invention met en œuvre au moins une composition « C'1 » comprenant i), ii), et iv) au moins un actif cosmétique choisi parmi a) les agents colorants, tels que les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges, et plus particulièrement au moins un pigment. De préférence, la composition « C'1 » ne comprend pas b) d'actifs de soin des fibres kératiniques et ne comprend pas c) de filtres UV.
- [0121] Selon un mode de réalisation particulier, le procédé de l'invention met en œuvre au moins une composition « C'3 » comprenant i), ii), iii) et iv) au moins un actif cosmétique notamment choisi parmi a) les agents colorants, tels que les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges, et plus particulièrement au moins un pigment, et ladite composition « C'3 » contenant éventuellement v) au moins un corps gras, en particulier tel que défini ci-après. De préférence, la composition « C'3 » ne comprend pas b) d'actifs de soin des fibres kératiniques et ne comprend pas c) de filtres UV.
- [0122] Selon un autre aspect, le procédé de traitement des fibres kératiniques, en particulier pour le soin, le coiffage et/ou la coloration des fibres kératiniques, de préférence des cheveux, met en œuvre une composition dite « C2 » et une composition dite « C4 »,

ladite composition « C2 » comprenant i) au moins un (co)polymère, tel que défini précédemment et ci-après, ii) de l'eau, iii) au moins un agent réticulant et éventuellement iv) au moins un actif cosmétique, en particulier tel que défini précédemment et ci-après, et la dite composition « C4 » comprenant iii) au moins un agent réticulant, en particulier tel que défini précédemment et ci-après, éventuellement ii) de l'eau, et éventuellement iv) au moins un actif cosmétique, en particulier tel que défini précédemment et ci-après.

- [0123] Selon un autre aspect, le procédé de traitement des fibres kératiniques, en particulier des cheveux, selon l'invention, en particulier pour le soin et/ou la coloration des fibres kératiniques, de préférence des cheveux, met en œuvre une composition dite « C1 » ou « C'1 » et une composition dite « C4 » et une composition dite « C5 », ladite composition « C1 » comprenant i) au moins un (co)polymère, tel que défini précédemment et ci-après, ii) de l'eau et éventuellement iv) au moins un actif cosmétique, en particulier tel que défini précédemment et ci-après, ladite composition « C'1 » comprenant i) au moins un (co)polymère, tel que défini précédemment et ci-après, ii) de l'eau et iv) au moins un actif cosmétique, de préférence au moins un pigment, ladite composition « C4 » comprenant iii) au moins un agent réticulant, en particulier tel que défini précédemment et ci-après, éventuellement ii) de l'eau, et éventuellement iv) au moins un actif cosmétique, en particulier tel que défini précédemment et ci-après, et ladite composition « C5 » comprenant iv) au moins un actif cosmétique, en particulier tel que défini précédemment et ci-après, et éventuellement ii) de l'eau.
- [0124] Selon un autre aspect, le procédé de traitement des fibres kératiniques, en particulier des cheveux, selon l'invention met en œuvre une composition dite « C3 » et une composition dite « C5 », ladite composition « C3 » comprenant i) au moins un (co)polymère, tel que défini précédemment et ci-après, ii) de l'eau, iii) au moins un agent réticulant tel que défini précédemment et ci-après, et iv) au moins un actif cosmétique tel que défini précédemment et ci-après, et ladite composition « C5 » comprenant iv) au moins un actif cosmétique, en particulier tel que défini précédemment et ci-après, et éventuellement ii) de l'eau.
- [0125] Selon une variante du procédé de l'invention, les ingrédients i), ii), iii) et éventuellement iv) sont appliqués ensemble, à savoir simultanément, sur les fibres kératiniques lors d'une même étape.
- [0126] Selon une autre variante du procédé de l'invention, le ou les ingrédients i), ii), et éventuellement iv) sont appliqués ensemble, à savoir simultanément, sur les fibres kératiniques lors d'une première étape, puis lors d'une étape ultérieure, le ou les ingrédients iii), éventuellement ii), et éventuellement iv) sont appliqués sur lesdites fibres kératiniques.
- [0127] Selon un mode de réalisation particulier, le procédé selon l'invention comprend deux

étapes successives d'application sur lesdites fibres kératiniques, de deux compositions différentes.

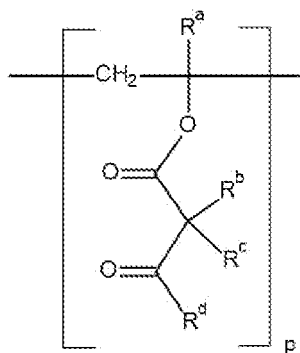
- [0128] Selon une variante du procédé selon l'invention, une composition « C1 » contenant i), et ii) de l'eau, est appliquée sur les fibres kératiniques, et séquentiellement une composition « C4 » contenant iii), et éventuellement ii), et éventuellement iv) est appliquée sur lesdites fibres kératiniques, de préférence la composition « C1 » étant appliquée avant la composition « C4 ».
- [0129] Selon une autre variante du procédé selon l'invention, une composition « C'1 » contenant i), ii) de l'eau et iv) au moins un actif cosmétique, est appliquée sur les fibres kératiniques, et séquentiellement une composition « C4 » contenant iii) et éventuellement ii), et éventuellement iv), est appliquée sur lesdites fibres kératiniques, de préférence la composition « C'1 » étant appliquée avant la composition « C4 ».
- [0130] Selon un mode de réalisation particulier du procédé, lors de la première étape, une composition « C1 » est appliquée sur les fibres kératiniques, puis une composition « C4 » est appliquée sur lesdites fibres kératiniques.
- [0131] Selon une autre variante du procédé de l'invention, le ou les ingrédients iii), éventuellement ii), et éventuellement iv) est(sont) appliqué(s) sur les fibres kératiniques, puis le ou les ingrédients i), ii) et éventuellement iv) au moins un actif cosmétique, en particulier tels que définis précédemment, sont appliqués sur lesdites fibres kératiniques. En particulier, la composition « C4 » est appliquée sur les fibres kératiniques puis la composition « C1 » ou la composition « C'1 » est appliquée.
- [0132] Selon une autre variante du procédé selon l'invention, une composition « C2 » contenant i) au moins un (co)polymère, tel que défini précédemment, ii) de l'eau, iii) au moins un agent réticulant, et éventuellement iv) au moins un actif cosmétique, est appliquée sur les fibres kératiniques, et séquentiellement une composition « C4 » contenant iii) au moins un agent réticulant, éventuellement ii) de l'eau, et éventuellement au moins un actif cosmétique iv) est appliquée sur lesdites fibres kératiniques, de préférence la composition « C2 » étant appliquée avant la composition « C4 », et étant entendu que le ou les éventuel(s) agent(s) réticulant(s) contenu(s) dans la composition « C2 » peuvent être identiques ou différents du ou des agent(s) réticulant(s) contenu(s) dans la composition « C4 », de préférence le ou les agent(s) réticulant(s) sont différents.
- [0133] Les compositions « C1 », « C'1 », « C2 », « C3 », « C'3 », « C4 » et/ou « C5 » du procédé selon l'invention qui comprennent au moins un corps gras, notamment au moins une huile, et de l'eau, peuvent être sous forme d'émulsion directe ou inverse.
- [0134] Les compositions « C2 », « C3 », « C'3 » et/ou « C4 » du procédé selon l'invention peuvent donc être appliquées directement en tant que telles sur les fibres kératiniques cibles voire y être formées directement en surface de ces fibres kératiniques.

- [0135] Il est ainsi distingué selon l'invention 3 modes de mise en œuvre dits « mode d'application 1 geste », « mode d'application 2 gestes » et « mode d'application 3 gestes ».
- [0136] Selon un mode de réalisation du procédé de l'invention, le procédé est réalisé en un geste par application sur les fibres kératiniques de la composition « C1 », « C'1 », « C2 », « C3 » ou « C'3 », de préférence « C2 » ou « C3 », telles que définies précédemment.
- [0137] Ainsi, selon un mode de réalisation, le procédé de traitement selon l'invention comprend une unique étape d'application de la composition « C1 » ou de la composition « C'1 » ou de la composition « C2 » ou de la composition « C3 » ou de la composition « C'3 » sur lesdites fibres kératiniques. De préférence, le procédé de traitement selon l'invention comprend une unique étape d'application de la composition « C2 » ou de la composition « C3 » sur lesdites fibres kératiniques.
- [0138] On entend par « mode d'application 1 geste », l'application directe sur les fibres kératiniques cibles d'une unique composition conforme à l'invention à savoir la composition « C1 » ou « C'1 » ou « C2 » ou « C3 » ou « C'3 », de préférence « C2 » ou « C3 ».
- [0139] Après application de la composition « C1 », « C'1 », « C2 », « C3 » ou « C'3 », on obtient avantageusement un dépôt rémanent et non collant. Le dépôt obtenu est en outre résistant aux huiles alimentaires, à l'eau, au sébum, et au frottement.
- [0140] Selon un autre mode de réalisation du procédé de l'invention, le procédé est réalisé en deux gestes.
- [0141] On entend par « mode d'application 2 gestes », l'application successive, sur la fibre kératinique cible, de deux compositions différentes, par exemple « C1 » ou « C'1 » et « C4 », ou « C2 » et « C4 », ou « C3 » et « C4 ». De préférence, « C1 » puis « C4 », « C2 » puis « C4 », ou « C'1 » puis « C4 », ou « C3 » puis « C4 » ou « C5 », plus préférentiellement « C1 » puis « C4 ».
- [0142] Selon un autre mode de réalisation, le procédé de l'invention est réalisé en 3 gestes.
- [0143] On entend par « mode d'application 3 gestes », l'application séquentielle de 3 compositions distinctes choisies parmi « C1 », « C'1 », « C2 », « C3 », « C'3 », « C4 » et « C5 ».
- [0144] Selon ce mode d'application, on réalise par exemple, selon un mode de réalisation l'application séquentielle sur les fibres kératiniques, α) d'une composition « C1 » ou « C'1 », puis β) d'une composition « C4 », puis γ) d'une composition « C5 », de préférence la composition « C1 » est appliquée avant la composition « C4 » ou « C5 ».
- [0145] Selon un autre mode de réalisation, on réalise l'application séquentielle sur les fibres kératiniques, α) d'une composition, par exemple « C4 », et β) d'une composition « C1 » ou « C'1 », et encore γ) d'une composition « C5 », de préférence, la com-

position « C4 » est appliquée avant la composition « C1 » ou « C'1 ».

- [0146] Dans les modes d'application à 2 ou 3 gestes, la composition appliquée en premier par exemple « C1 », « C'1 » ou « C2 », de préférence « C1 » ou « C'1 » est conventionnellement qualifiée de « base coat », et la ou les compositions qui lui sont superposées par exemple « C4 », généralement qualifiées de « top coat ».
- [0147] Après application des compositions différentes choisies parmi « C1 » à « C5 », on obtient avantageusement un dépôt rémanent et non collant. Le dépôt obtenu est en outre résistant aux huiles alimentaires, à l'eau et aux shampoings.
- [0148] Selon un mode de réalisation particulier, les compositions sont appliquées sur des fibres kératiniques sèches.
- [0149] Selon un mode de réalisation particulier, les compositions sont appliquées sur des fibres kératiniques humides ou mouillées, c'est-à-dire sur des fibres kératiniques contenant de l'eau en surface.
- [0150] Selon un mode de réalisation particulier, les fibres kératiniques sont séchées après application des compositions choisies parmi « C1 » à « C5 », en particulier après application de chaque composition différente.
- [0151] Selon un aspect, la présente invention se rapporte à un procédé, notamment cosmétique, pour le soin, le coiffage et/ou la coloration des fibres kératiniques, de préférence des cheveux, comprenant une étape d'application sur les fibres kératiniques, d'une composition « C1 », « C'1 », « C2 », « C3 », ou « C'3 », notamment renfermant au moins une matière colorante, en particulier telle que définie précédemment, et plus particulièrement au moins un pigment.
- [0152] Selon un autre de ses aspects, la présente invention se rapporte à un procédé de traitement cosmétique des fibres kératiniques, en particulier pour le soin, le coiffage et/ou la coloration des fibres kératiniques, de préférence des cheveux, comprenant l'application successive d'au moins :
 - [0153] - une composition, « C1 », « C'1 » ou « C2 », telles que définies précédemment et ci-après ; et
 - [0154] - une composition, dite « C4 », telle que définie précédemment et ci-après ;
- [0155] au moins l'une des compositions « C1 », « C'1 », « C2 » et/ou « C4 » contenant au moins une matière colorante, en particulier telle que définie précédemment et ci-après, de préférence au moins un pigment, et plus préférentiellement la composition « C1 » est « C'1 » qui comprend au moins un pigment. De préférence, la composition « C1 », « C'1 » ou « C2 », est appliquée avant la composition « C4 ».
- [0156] Selon un autre de ses aspects, la présente invention se rapporte à un procédé de traitement cosmétique des fibres kératiniques, en particulier pour le soin, le coiffage et/ou la coloration des fibres kératiniques, de préférence des cheveux, comprenant l'application successive d'au moins :

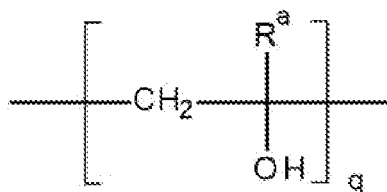
- [0157] - une composition « C1 » ou « C'1 » ou « C2 » telle que définie précédemment ; et
- [0158] - une composition « C4 » telle que définie précédemment ; et
- [0159] - une composition « C5 » telle que définie précédemment ;
- [0160] étant entendu qu'au moins l'une des compositions « C1 », « C'1 », « C2 », « C4 » et/ou « C5 » contient au moins une matière colorante, en particulier telle que définie ci-après, de préférence au moins un pigment. De préférence, la composition « C5 » comprend au moins un pigment. Plus préférentiellement, la composition « C1 », « C'1 » ou « C2 » comprend au moins un pigment.
- [0161] Selon un autre de ses aspects, la présente invention se rapporte à un procédé de traitement cosmétique des fibres kératiniques, en particulier pour le soin, le coiffage et/ou la coloration des fibres kératiniques, de préférence des cheveux, comprenant l'application d'au moins une composition « C3 » telle que définie précédemment, étant entendu que la composition « C3 » contient au moins une matière colorante, en particulier telle que définie ci-après, de préférence au moins un pigment.
- [0162] **(Co)polymères d'alcool polyvinylique (PVA) fonctionnalisés par des fonctions acétoacétates**
- [0163] Comme indiqué ci-dessus, le procédé de traitement selon l'invention comprend l'application sur les fibres kératiniques, de préférence les cheveux, i) d'au moins un (co)polymère possédant au moins un motif de formule (I), éventuellement au moins un motif de formule (II) et éventuellement au moins un motif de formule (III), ou une composition le/les contenant.
- [0164] Ainsi, le procédé de traitement selon l'invention comprend l'application sur les fibres kératiniques, de préférence les cheveux, d'au moins i) un ou plusieurs (co)polymères, ainsi que ses isomères optiques, géométriques et/ou solvates, tels que les hydrates, possédant au moins un motif de formule (I), ou une composition le/les contenant :
- [0165] [Chem.4]



(I)

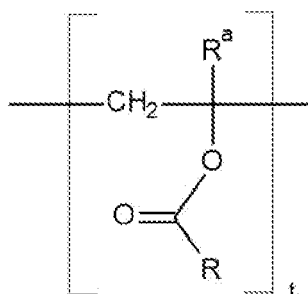
- [0166] formule (I) dans laquelle :
- [0167] - R^a représente un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₄)alkyle, linéaire ou ramifié, de préférence R^a représente un atome d'hydrogène,

- [0168] - R^b et R^c, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₄)alkyle, linéaire ou ramifié, de préférence R^b et R^c représentent un atome d'hydrogène,
- [0169] - R^d représente un groupe (C₁-C₄)alkyle, linéaire ou ramifié, de préférence R^d représente un groupe méthyle,
- [0170] - p est un entier supérieur ou égal à 2,
- [0171] et éventuellement au moins un motif de formule (II) :
- [0172] [Chem.5]



(II)

- [0173] formule (II) dans laquelle :
- [0174] - q représente un entier supérieur ou égal à 2, et
- [0175] - R^a représente un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₄)alkyle, linéaire ou ramifié, de préférence R^a représente un atome d'hydrogène ;
- [0176] et éventuellement au moins un motif de formule (III) :
- [0177] [Chem.6]



(III)

- [0178] formule (III) dans laquelle :
- [0179] - t représente un entier supérieur ou égal à 2 ;
- [0180] - R représente une chaîne hydrocarbonée, cyclique ou acyclique, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, aromatique ou non, comprenant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence R représente un groupe (C₁-C₆)alkyle, en particulier méthyle ; et
- [0181] - R^a représente un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₄)alkyle, linéaire ou ramifié, de préférence R^a représente un atome d'hydrogène ;
- [0182] ii) de l'eau ; et
- [0183] iii) éventuellement un ou plusieurs agent(s) réticulant(s).

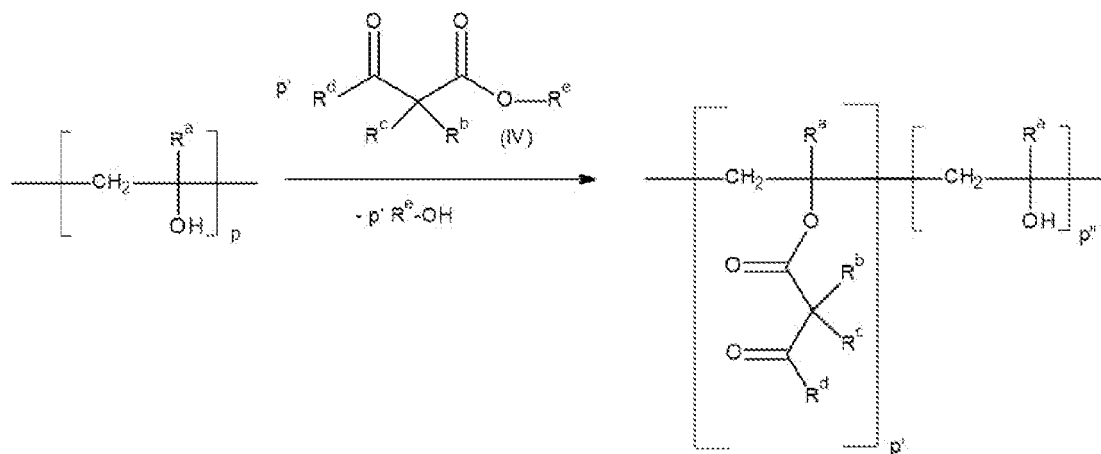
- [0184] De préférence, le ou les (co)polymères de l'invention sont des copolymères.
- [0185] Selon un mode de réalisation préféré, le ou les (co)polymères selon l'invention comprennent au moins un motif de formule (I) et au moins un motif de formule (II).
- [0186] Selon un autre mode de réalisation préféré, le ou les (co)polymères selon l'invention comprennent au moins un motif de formule (I) et au moins un motif de formule (III).
- [0187] Selon un mode de réalisation préféré, le ou les (co)polymères selon l'invention comprennent au moins un motif de formule (I), au moins un motif de formule (II) et au moins un motif de formule (III).
- [0188] Selon un mode de réalisation préféré, le ou les (co)polymères selon l'invention comprennent de 0,01 % à 42 % en mole de motifs de formule (I), de préférence de 0,1 % à 40 % en mole de motifs de formule (I), et plus préférentiellement de 1 % à 30 % en mole de motifs de formule (I), mieux de 5 % à 28 % en mole de motifs de formule (I), encore mieux de 10 % à 25 % en mole de motifs de formule (I).
- [0189] Selon un mode de réalisation préféré, le ou les (co)polymères selon l'invention comprennent de 48 % à 99,99 % en mole de motifs de formule (II), en particulier de 60 % à 99,99 % en mole de motifs de formule (II), de préférence de 70 % à 99,99 % en mole de motifs de formule (II), en particulier de 69,9 % à 99,9 % en mole de motifs de formule (II), de préférence de 69 % à 99 % en mole de motifs de formule (II), et plus préférentiellement de 65 % à 95 % en mole de motifs de formule (II), mieux de 65 % à 90 % en mole de motifs de formule (II).
- [0190] Selon un mode de réalisation préféré, le ou les (co)polymères selon l'invention comprennent de 0 % à 30 % en mole de motifs de formule (III), de préférence de 0 % à 28 % en mole de motifs de formule (III), et plus préférentiellement de 0,1 % à 26 % en mole de motifs de formule (III).
- [0191] Selon un mode de réalisation préféré, le ou les (co)polymères selon l'invention comprennent :
- [0192] - de 1 % à 25 % en mole de motifs de formule (I),
- [0193] - de 49 % à 99 % en mole de motifs de formule (II),
- [0194] - de 0 % à 26 % en mole de motifs de formule (III).
- [0195] Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, le ou les (co)polymères selon l'invention comprennent :
- [0196] - de 6 % à 25 % en mole de motifs de formule (I),
- [0197] - de 50 % à 89 % en mole de motifs de formule (II),
- [0198] - de 5 % à 25 % en mole de motifs de formule (III).
- [0199] Selon un mode de réalisation préféré, le ou les (co)polymères selon l'invention possèdent un poids moléculaire moyen en masse variant de 1000 g/mole à 1000000 g/mole, de préférence de 5000 g/mole à 500000 g/mole, et plus préférentiellement de 10000 g/mole à 300000 g/mole.

[0200] Selon un mode de réalisation particulier, le ou les (co)polymères tel(s) que défini(s) ci-dessus sont présents dans une composition, notamment dans une composition « C1 », « C'1 », « C2 », « C3 » ou « C'3 », en une teneur allant de 0,001 % à 50 % en poids, de préférence de 0,01 % à 30 % en poids, et plus préférentiellement de 0,1 % à 25 % en poids, par rapport au poids total de ladite composition.

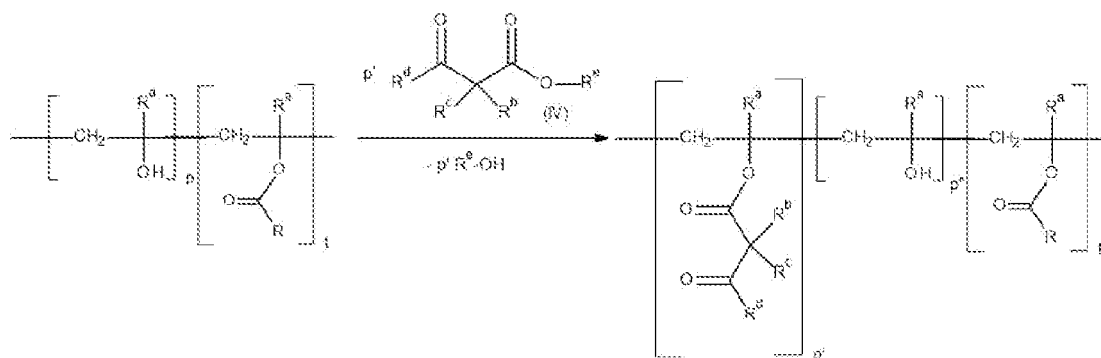
[0201] Le ou les (co)polymères de formule (I) selon l'invention peuvent être préparés en fonctionnalisant du poly(alcool vinylique) (PVA), pour obtenir du poly(alcool vinylique) à fonctions acétoacétates.

[0202] La fonctionnalisation du poly(alcool vinylique) peut être réalisée par une réaction de transestérification avec un dérivé ester d'acétoacétate (IV) à partir de composé de formule $-\text{[CH}_2\text{-C(R}^a\text{)(OH)]}_p\text{-}$ ou $-\text{[CH}_2\text{-C(R}^a\text{)(OH)]}_p\text{-[CH}_2\text{-C(R}^a\text{)(-O-C(O)-R)-]}_t\text{-}$ pour conduire au(x) (co)polymère(s) selon l'invention, tel qu'illustré dans les schémas suivants :

[0203] [Chem.7]



[0204] [Chem.8]



[0205] schémas dans lesquels :

[0206] - R, R^a, R^b, R^c, R^d, p, et t sont tels que définis précédemment ;

[0207] - R^e représente une chaîne hydrocarbonée, cyclique ou acyclique, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, aromatique ou non, comprenant de 1 à 10 atomes de

- carbone, de préférence R^e représente un groupe (C_1 - C_6)alkyle, en particulier méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle ou tertiairebutyle, plus préférentiellement tertiairebutyle ;
- [0208] - p' est nombre entier non nul inférieur ou égal à p , de préférence strictement inférieur à p , et correspondant au nombre d'unités répétitives porteuses de groupes - $O-C(O)-C(R^b)(R^e)-C(O)-R^d$ greffés à la place du groupe hydroxy, p étant tel que défini précédemment ;
- [0209] - p'' est un nombre entier supérieur ou égal à 0, étant entendu que de préférence la somme de $p' + p'' = p$.
- [0210] De préférence, p' est non nul et inférieur ou égal à p multiplié par 0,4, plus préférentiellement p' est inférieur ou égal à p multiplié par 0,3.
- [0211] De préférence, p'' est non nul et de préférence inférieur ou égal à p multiplié par à 0,6, plus préférentiellement p'' est inférieur ou égal à p multiplié par 0,7.
- [0212] Selon un mode de réalisation particulier, p' est compris entre (0,001 multiplié par p) et (0,3 multiplié par p).
- [0213] Plus particulièrement, le composé de formule (IV) est choisi parmi l'acétoacétate de méthyle, l'acétoacétate d'éthyle, l'acétoacétate d'isopropyle et l'acétoacétate de tertiairebutyle. De préférence, le composé de formule (IV) est l'acétoacétate de tertiairebutyle.
- [0214] En particulier, le ou les (co)polymères selon l'invention peuvent être préparés à partir de composés poly(alcool vinylique) (PVA) de formule (II), partiellement ou totalement hydrolysés, notamment ceux commercialisés sous la référence Kuraray Poval par la Société Kuraray, notamment la gamme POVAL, ou encore ceux commercialisés par la société Sigma-Aldrich (voir par exemple [https://www.sigmaaldrich.com/FR/fr/search/poly\(vinyl-alcohol\)?focus=products&page=1&perpage=30&sort=relevance&term=poly%28vinyl%20alcohol%29&type=product](https://www.sigmaaldrich.com/FR/fr/search/poly(vinyl-alcohol)?focus=products&page=1&perpage=30&sort=relevance&term=poly%28vinyl%20alcohol%29&type=product)).
- [0215] Il peut s'agir en particulier de poly(alcool vinylique) choisi parmi :
- [0216] - les poly(alcool vinylique) de poids moléculaire moyen M_w de 89000-98000, hydrolysés à plus de 99 % ;
- [0217] - les poly(alcool vinylique) de poids moléculaire moyen M_w de 30000-70000, hydrolysés de 87 % à 90 % ;
- [0218] - les poly(alcool vinylique) de poids moléculaire moyen M_w de 13000-23000, hydrolysés de 87 % à 89 % ;
- [0219] - les poly(alcool vinylique) de poids moléculaire moyen M_w de 9000-10000, hydrolysés à 80 % ;
- [0220] - les poly(alcool vinylique) de poids moléculaire moyen M_w de 146000-186000, hydrolysés à plus de 99 % ;
- [0221] - les poly(alcool vinylique) de poids moléculaire moyen M_w de 85000-124000, hydrolysés à plus de 99 % ;

- [0222] - les poly(alcool vinylique) de poids moléculaire moyen M_w de 31000-50000, hydrolysés de 98 % à 99 % ;
- [0223] - les poly(alcool vinylique) de poids moléculaire moyen M_w de 31000-50000, hydrolysés de 87 % à 89 % ;
- [0224] - les poly(alcool vinylique) de poids moléculaire moyen M_w de 85000-124000, hydrolysés de 87 % à 89 % ;
- [0225] - les poly(alcool vinylique) de poids moléculaire moyen M_w de 146000-186000, hydrolysés de 87 % à 89 % ;
- [0226] - les poly(alcool vinylique) de poids moléculaire moyen M_w de 13000-23000, hydrolysés à 98 % ;
- [0227] - les poly(alcool vinylique) de poids moléculaire moyen M_w de 130000, hydrolysés à plus de 99 % ;
- [0228] - le poly(alcool vinylique) totalement hydrolysé ;
- [0229] - le poly(alcool vinylique) commercialisé par la Société Sigma-Aldrich sous la référence 4-88 Emprove® Essantial ;
- [0230] - le poly(alcool vinylique) commercialisé par la Société Sigma-Aldrich sous la référence 8-88 Emprove® Essantial (Cas number N° 9002-89-5, M_w égal à 67 000) ; ou
- [0231] - le poly(alcool vinylique) commercialisé par la Société Sigma-Aldrich sous la référence 40-88 Emprove® Essantial.
- [0232] De préférence, le ou les (co)polymères selon l'invention peuvent être préparés à partir de poly(alcool vinylique) partiellement hydrolysés, plus préférentiellement hydrolysés à 88 %.
- [0233] En particulier, il peut s'agir du poly(alcool vinylique) commercialisé par la Société Sigma-Aldrich sous la référence 8-88 Emprove® Essantial.

Agent réticulant

- [0234] Selon un mode de réalisation particulier, le procédé de traitement selon l'invention tel que décrit précédemment comprend l'application sur les fibres kératiniques, de préférence les cheveux, (i) d'au moins un ou plusieurs (co)polymères tels que définis précédemment, et (iii) d'au moins un agent réticulant.
- [0235] Au sens de l'invention, le terme « agent réticulant », dit encore « R », désigne un composé apte à établir avec au moins une fonction acétoacétate du ou des (co)polymères mis en œuvre dans le procédé de traitement selon l'invention :
 - au moins une liaison covalente,
 - au moins une liaison de type donneur-accepteur (dative), et/ou
 - au moins une liaison de coordination,
- [0236] et ainsi de réticuler ce ou ces composé(s).
- [0237] De préférence, le terme « agent réticulant », dit encore « R », désigne un composé apte à établir au moins une liaison covalente avec une fonction acétoacétate du ou des

(co)polymères mis en œuvre dans le procédé de traitement selon l'invention et ainsi de réticuler ce ou ces composé(s).

- [0238] Au sens de la présente invention, il est entendu que les termes « agent réticulant » et « réticulant » sont équivalents.
- [0239] Les compositions « C2 », « C3 », « C'3 » et « C4 » telles que définies précédemment contiennent au moins iii) un agent réticulant. Les compositions de l'invention peuvent comprendre une phase grasse, une phase aqueuse ou peuvent être sous forme d'émulsion directe ou inverse. La composition « C4 » peut être une composition aqueuse.
- [0240] La composition « C1 » est une composition aqueuse, et plus préférentiellement ne contient pas v) de corps gras.
- [0241] La composition « C'1 » est une composition aqueuse, et plus préférentiellement ne contient pas v) de corps gras.
- [0242] Selon un mode de réalisation, la composition « C3 » est une composition aqueuse, et ne contient pas v) de corps gras.
- [0243] Selon un mode de réalisation, la composition « C3 » est une composition aqueuse, et contient v) au moins un corps gras.
- [0244] Selon un mode de réalisation, la composition « C'3 » est une composition aqueuse, et ne contient pas v) de corps gras.
- [0245] Selon un mode de réalisation, la composition « C'3 » est une composition aqueuse, et contient v) au moins un corps gras.
- [0246] Selon un mode de réalisation, la composition « C4 » est une composition aqueuse, et contient éventuellement v) au moins un corps gras.
- [0247] Selon un autre mode de réalisation, la composition « C4 » est une composition anhydre.
- [0248] Selon un aspect, le procédé de traitement de l'invention met en œuvre une composition dite « C3 », notamment cosmétique, des fibres kératiniques, en particulier pour le soin, le coiffage et/ou la coloration des fibres kératiniques, de préférence des cheveux, comprenant i) au moins un (co)polymère, tel que défini précédemment et ci-après, ii) de l'eau, iii) au moins un agent réticulant, en particulier tel que défini précédemment et ci-après, et éventuellement iv) au moins un actif cosmétique, en particulier tel que défini précédemment et ci-après.
- [0249] Le ou les agents réticulants iii) sont de préférence présents en une teneur massique allant de 0,2 % à 60 % en poids, en particulier allant de 0,5 % à 40 % en poids, et plus particulièrement de 1 % à 20 % en poids, encore plus particulièrement de 1 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition le ou les contenant.
- [0250] En particulier, le ou les agents réticulants iii) et le ou les (co)polymères i) tels que définis précédemment sont de préférence présents en une teneur massique allant de 1

% à 35 % en poids, par rapport au poids total de la composition les comprenant.

- [0251] Plus précisément, le ou les agents réticulants iii) convenant à l'invention peuvent être choisis parmi les composés à fonctions amines, thiols, acrylates et/ou carbonyle telle qu'une fonction cétone ou aldéhyde. Un agent réticulant R peut aussi désigner un alcoxyde métallique ou un sel métallique ou un dérivé de terres rares.
- [0252] Ainsi, selon un mode de réalisation particulier, l'agent réticulant iii) est choisi parmi les composés (poly)aminés, (poly)thiolés, (poly)carbonylés, (poly)acrylates, alcoxydes métalliques, (poly)(hydroxy)(C₁-C₆)alkylcarboxylates métalliques et/ou dérivés de terres rares et leurs mélanges, de préférence choisi parmi les composés (poly)aminés, (poly)thiolés et (poly)acrylates et leurs mélanges, et plus préférentiellement choisi parmi les composés (poly)aminés, (poly)thiolés et leurs mélanges, et plus préférentiellement choisi parmi les composés (poly)aminés.
- [0253] Par composés (poly)aminés, (poly)thiolés, (poly)carbonylés et (poly)acrylates, on entend désigner les composés comportant respectivement au moins une fonction amine primaire ou secondaire, thiol, carbonyle (telle qu'une fonction cétone ou aldéhyde), ou acrylate.
- [0254] Les composés alcoxydes métalliques, (poly)(hydroxy)(C₁-C₆)alkylcarboxylates de métal et dérivés de terres rares, sont définis ci-après.

A) Les composés (poly)aminés

- [0255] Selon un mode de réalisation préféré, l'agent réticulant R est choisi parmi les composés (poly)aminés.
- [0256] Le composé (poly)aminé peut en particulier être choisi parmi les composés polyaminés ayant plusieurs groupes amine primaire et/ou amine secondaire ou bien encore parmi les amino alcoxysilanes, et plus particulièrement parmi les composés amino alcoxysilanes, les composés diamminés, les composés triaminés, et leurs mélanges.
- [0257] Le composé (poly)aminé peut être un composé comprenant de 2 à 20 atomes de carbone, notamment un composé non polymérique, ils peuvent être acyclique, ou cyclique, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, conjugué ou non conjugué, aromatique ou non aromatique, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, S, Si(R')₂, N(R'') de préférence O, Si(R')₂, ou leurs associations telles que -Si(R')₂-O- ou -O-Si(R')₂-, avec R', identique ou différent, représentant un groupe (C₁-C₄)alkyle tel que méthyle, et R'' représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₄)alkyle, de préférence un atome hydrogène.
- [0258] Par « composé non polymérique », on entend un composé qui n'est pas directement obtenu par une réaction de polymérisation de monomères.
- [0259] Comme composés (poly)aminés, on peut en particulier citer le N-méthyl-1,3-diaminopropane, le N-propyl 1,3-diaminopropane, le N-isopropyl

1,3-diaminopropane, le N-cyclohexyl 1,3-diaminopropane, le 2-(3-aminopropylamino) éthanol, le 3-(2-aminoéthyl)aminopropylamine, le bis(3-aminopropyl)amine, la méthyl bis(3-aminopropyl)amine, le N-(3-aminopropyl)-1,4-diaminobutane, la N,N-diméthyldipropylène triamine, le 1,2-bis(3-aminopropylamino)éthane, la N,N'-bis(3-aminopropyl)-1,3-propanediamine, l'éthylène diamine, la 1,3-propylènediamine, la 1,4-butylènediamine, la lysine, la cystamine, la xylène diamine, la tris(2-aminoéthyl)amine, le 1,3-bis(aminométhyl)cyclohexane, le 1,4-bis(aminométhyl)cyclohexane, le diaminopropanol, la 4,7,10-Trioxa-1,13-tridecanediamine, la spermidine et les C36-alkylenediamines (respectivement Priamine™ 1071, 1073, 1074, 1075), de préférence la spermidine.

[0260] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention le ou les composés (poly)aminés sont monoaminés, à savoir ils contiennent un seul groupe amine primaire et/ou secondaire, de préférence primaire (NH_2).

[0261] Le ou les composés (poly)aminés peuvent être choisis parmi les amino alcoxysilanes notamment de formule $\text{R}'_1\text{Si}(\text{OR}'_2)_z(\text{R}'_3)_x$ dans laquelle :

[0262] - R'_1 est une chaîne hydrocarbonée en $\text{C}_1\text{-C}_6$, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, cyclique ou acyclique substituée par un groupement choisi parmi les groupements amine primaire NH_2 ou secondaire $-\text{N}(\text{H})\text{R}$ avec R représentant un alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, un aryle, un benzyle substitué par un groupement amino ou par un groupement aminoalkyl en $\text{C}_1\text{-C}_4$; R'_1 pouvant être interrompu dans sa chaîne par un hétéroatome (O, S, NH) ou un groupement carbonyle C(O), R'_1 étant lié à l'atome de silicium directement via un atome de carbone,

[0263] - R'_2 et R'_3 , identiques ou différents, représentent un groupe ($\text{C}_1\text{-C}_6$)alkyle, linéaire ou ramifié,

[0264] - z désigne un nombre entier allant de 1 à 3, et

[0265] - x désigne un nombre entier allant de 0 à 2,

[0266] avec $z + x = 3$.

[0267] En particulier, R'_1 est une chaîne acyclique. De préférence, R'_1 est une chaîne hydrocarbonée en $\text{C}_1\text{-C}_6$, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, substituée par un groupement amine $-\text{NH}_2$ ou $-\text{N}(\text{H})\text{R}$, avec R représentant un alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_6$, un cycloalkyle en $\text{C}_3\text{-C}_6$ ou aromatique en C_6 . Plus préférentiellement, R'_1 est une chaîne hydrocarbonée en $\text{C}_1\text{-C}_6$, linéaire saturée substituée par un groupement amine NH_2 . Encore plus préférentiellement, R'_1 est une chaîne hydrocarbonée en $\text{C}_2\text{-C}_4$, linéaire saturée substituée par un groupement amine NH_2 .

[0268] En particulier, R'_2 représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone, de préférence, R'_2 représente un groupe alkyle linéaire comprenant de 1 à 4 atomes de carbone, et plus préférentiellement R'_2 représente le groupe éthyle.

[0269] En particulier, R'_3 représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de

carbone, de préférence, R'_3 représente un groupe alkyle linéaire comprenant de 1 à 4 atomes de carbone, et plus préférentiellement R'_3 représente le groupe méthyle ou éthyle. De préférence, z est égal à 3.

- [0270] En particulier, le ou les composés (poly)aminés sont choisis parmi les amino alcoxysilanes ne comportant qu'un seul groupe amine primaire et/ou secondaire, de préférence primaire (NH_2), tels que le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES), le 3-aminoéthyltriéthoxysilane (AETES), le 3-aminopropylméthyl-diéthoxysilane, le N-(2-aminoéthyl)-3-aminopropyltriéthoxysilane, le 3-(m-aminophénoxy)propyltriméthoxy-silane, le p-aminophényltriméthoxysilane, et le N-(2-aminoéthylaminométhyl)-phénéthyltriméthoxysilane.
- [0271] De préférence, le ou les composés (poly)aminés sont choisis parmi le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES), le 3-aminoéthyltriéthoxysilane (AETES), le 3-aminopropylméthyl-diéthoxysilane, et le N-(2-aminoéthyl)-3-aminopropyltriéthoxysilane, et plus préférentiellement 3-aminopropyl triéthoxysilane (APTES), en particulier celle commercialisée par Sigma Aldrich.
- [0272] Le composé (poly)aminé peut également être choisi parmi les polymères aminés, notamment ayant un poids moléculaire moyen en poids allant de 500 g.mol^{-1} à $1000000 \text{ g.mol}^{-1}$, de préférence allant de 500 g.mol^{-1} à $500000 \text{ g.mol}^{-1}$, et préférentiellement allant de 500 g.mol^{-1} à $100000 \text{ g.mol}^{-1}$.
- [0273] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le ou les composés (poly)aminés sont monoaminés et choisis parmi les polydialkylsiloxanes notamment de formule (IV) :
- [0274] $H_2N-ALK-Si(R'_2)(R'_3)-O-[Si(R'_2)(R'_3)-O]_n-Si(R'_2)(R'_3)-R'_4$ (IV)
- [0275] formule (IV) dans laquelle :
- [0276] - ALK représente un groupe (C_1-C_4) alkylène, linéaire ou ramifié, de préférence linéaire, tel que propylène,
- [0277] - R'_2 , et R'_3 , identiques ou différents, de préférence identiques, représentent un groupe (C_1-C_4) alkyle tel que méthyle, et
- [0278] - R'_4 représente un groupe (C_1-C_6) alkyle, linéaire ou ramifié, de préférence en C_4 , tel que n-butyle, ne représente un entier supérieur ou égal à 2 de préférence la valeur de n est telle que le poids moléculaire moyen en poids du polydiméthylsiloxane va de 500 à 3000 g.mol^{-1} . Comme exemple de polydiméthylsiloxanes (IV), on peut citer ceux vendus sous les dénominations « MCR-A11 » et « MCR-A12 » par la société Gelest.
- [0279] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le ou les composés (poly)aminés sont diaminés, à savoir ils contiennent deux groupes amine primaires et/ou secondaires, de préférence primaires (NH_2).
- [0280] Plus particulièrement, ils sont choisis parmi les composés de formules (V) ou (VI) :

- $\text{ALK}[(\text{O}-\text{ALK}')_m-\text{NH}_2]_2$ (V)
- [0281] Ou
- $\text{H}_2\text{N}-\text{ALK}-\text{Si}(\text{R}')_2-[\text{O}-\text{Si}(\text{R}')_2]_m-\text{O}-\text{Si}(\text{R}')_2-\text{ALK}'-\text{NH}_2$ (VI)
- [0282] formules (V) et (VI) dans lesquelles :
- [0283] - ALK et ALK', identiques ou différents, représentent un groupe (C_1 - C_6)alkylène, linéaire ou ramifié, de préférence linéaire, tel que propylène,
- [0284] - R', identique ou différent, représente un groupe (C_1 - C_4)alkyle, tel que méthyle,
- [0285] - m représente un entier supérieur ou égal à 0, de préférence la valeur de m est telle que le poids moléculaire moyen en poids du composé (V) ou (VI) va de 500 g.mol^{-1} à 55000 g.mol^{-1} .
- [0286] Comme exemples de composés de formule (VI), on peut citer ceux vendus sous les dénominations « DMS-A11 », « DMS-A12 », « DMS-A15 », « DMS-A21 », « DMS-A31 », « DMS-A32 » et « DMS-A35 » par la société Gelest.
- [0287] Le ou les composés (poly)aminés qui sont diaminés sont particulièrement les polyéthers diamines notamment de formule $\text{H}_2\text{N}-\text{ALK}-\text{O}-[\text{ALK}'-\text{O}]_m-\text{ALK}'-\text{NH}_2$ avec ALK, ALK' et ALK'', identiques ou différents représentant un groupe (C_1 - C_6)alkylène, linéaire ou ramifié, et m représentant un entier supérieur ou égal à 0, tels que le 4,7,10-trioxa-1,13-tridecanediamine ou les composés connus sous la référence Jeffamine de la société Hunstman, et plus particulièrement les polyéthylèneglycol et/ou polypropylèneglycol α , ω -diamine (à fonction amine en bout de chaîne) comme celles vendues sous les dénominations Jeffamine D-230, D-400, D-2000, D-4000, ED-600, ED-9000, ED-2003.
- [0288] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le ou les composés (poly)aminés sont triaminés, à savoir ils contiennent trois groupes amine primaires et/ou secondaires, de préférence primaires (NH_2). Plus particulièrement, ils sont choisis parmi les polyéthers triamines notamment de formule $\text{ALK}'''[(\text{O}-\text{ALK}')_m-\text{NH}_2]_3$ avec ALK' tel que défini précédemment et ALK''', représentant un groupe trivalent (C_1 - C_6)alkylène, linéaire ou ramifié, et m représentant un entier supérieur ou égal à 0.
- [0289] Comme composés (poly)aminés qui sont triaminés, sont particulièrement cités les polyéthers triamines, et notamment les polyéthylèneglycol et/ou polypropylèneglycol α , ω -diamine (à fonction amine en bout de chaîne) comme celles vendues sous les dénominations Jeffamine T-403.
- [0290] Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, le ou les composés (poly)aminés comportent plus de trois groupes amine primaire et/ou secondaire, de préférence primaire (NH_2).
- [0291] Dans cette variante, le ou les composés (poly)aminés sont choisis parmi les poly(méth)acrylates ou poly(méth)acrylamides porteurs de fonctions amines primaires ou secondaires latérales, telles que le poly(3-aminopropyl)méthacrylamide et le

poly(2-aminoéthyl) méthacrylate.

- [0292] De préférence, les composés polyaminés sont choisis parmi les chitosanes (notamment les poly(D-glucosamine)), et les polydiméthylsiloxanes comprenant des groupes amines primaires en bout de chaîne et/ou sur des chaînes latérales.
- [0293] Selon cette variante, le ou les composés (poly)aminés sont en particulier choisis parmi les poly(alkylène (C₂-C₅)imines), et de préférence les polyéthylèneimines et les polypropylèneimines, notamment les poly(éthylèneimine), en particulier celui vendu sous la référence 408700 par la société Aldrich Chemical ou sous la dénomination commerciale Lupasol par BASF, notamment de poids moléculaire compris entre 1 200 et 25 000 ; la poly(allylamine), en particulier celle vendue sous la référence 479136 par la société Aldrich Chemical ; les polyvinylamines et leurs copolymères notamment avec des vinylamides, en particulier les copolymères vinylamine/vinylformamide tels que ceux commercialisés sous la dénomination Lupamin® 9030 par la société BASF ; les polyacides aminés présentant des groupes NH₂ comme la polylysine, en particulier celle vendue par la société JNC Corporation (anciennement Chisso) ; l'acido dextrane, en particulier celui vendu par la société CarboMer Inc ; l'acido alcool polyvinylique, en particulier celui vendu par la société CarboMer Inc, les copolymères à base d'acrylamido(C₁-C₆)alkylamine notamment à base d'acrylamidopropylamine ; et la poly(D-Glucosamine) par exemple vendue sous la référence Kionutrimé CSG® par la société Kytozyme.
- [0294] Selon un mode de réalisation particulier, les polydiméthylsiloxanes comprenant des groupes amines primaires en bout de chaîne et/ou sur des chaînes latérales sont choisis parmi les composés de formule (VII) suivante :
- [0295]
$$R_a-Si(R_b)(R_c)-O-[Si(R_b)(R_c)-O]_m-[Si(ALK^1-NH_2)(R_a)-O]_n-Si(R_b)(R_c)-R_a \text{ (VII)}$$
- [0296] formule (VII) dans laquelle :
- [0297] - R_a, identique ou différent, représente un groupe hydroxy ou (C₁-C₄)alkyle,
- [0298] - R_b et R_c, identiques ou différents, de préférence identiques, représentent un groupe (C₁-C₄)alkyle, tel que méthyle,
- [0299] - ALK¹ représente un groupe (C₁-C₆)alkylène, linéaire ou ramifié, éventuellement interrompu par un groupe N(H),
- [0300] - m et n sont des entiers supérieurs ou égale à 1, de préférence m et n sont tels que la masse moléculaire moyenne en poids du composé de formule (VII) va de 1000 g.mol⁻¹ à 500000 g.mol⁻¹.
- [0301] Selon une variante préférée, la formule (VII) est telle que R_a, R_b, et R_c représentent un groupe méthyle, ALK¹ représente un groupe propylène, n et m sont tels les valeurs de n et m sont telles que le poids moléculaire moyen en poids du polydiméthylsiloxane va de 1000 g.mol⁻¹ à 55000 g.mol⁻¹.
- [0302] Comme exemples de polydiméthylsiloxanes de formule (VI), on peut citer ceux

vendus sous les dénominations « AMS-132 », « AMS-152 », « AMS-162 », « AMS-163 », « AMS-191 » et « AMS-1203 » par la société Gelest.

- [0303] Selon une autre variante, la formule (VII) est telle que R_a représente un groupe hydroxyle ou (C_1-C_4) alkyle, tel que méthyle, ALK^1 représente un groupe (C_5-C_6) alkylène substitué par un groupe NH, de préférence ALK^1 représente $-(CH_2)_3-N(H)-(CH_2)_2-$, et m et n sont tels que la masse moléculaire moyenne en poids du composé de formule (VI) va de 5000 g.mol^{-1} à $500000 \text{ g.mol}^{-1}$.
- [0304] Comme polymère aminé, peuvent également être cités les polytétrahydrofurane (ou polytétraméthylèneglycol) α , ω -diamine, et les polybutadiènes α , ω -diamine.
- [0305] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les composés (poly)aminés sont choisis parmi les polymères hyperbranchés comprenant au moins un groupe amino et dendrimères portant au moins un groupe amino, tels que les dendrimères polyamidoamines PAMAM à cœur éthylènediamine et à fonction amine terminale.
- [0306] Selon un mode de réalisation préféré, la composition comprend un agent réticulant R choisi parmi les composés (poly)aminés, en particulier choisi parmi les chitosanes, les aminoalcoxysilanes, les polydiméthylsiloxanes comprenant des groupes amines primaires en bout de chaîne ou sur des chaînes latérales, les amodiméthicones, les polyglucosamines, la spermidine, et leurs mélanges.
- [0307] Plus préférentiellement, la composition comprend un agent réticulant R choisi parmi les chitosanes, les aminoalcoxysilanes et les polydialkylsiloxanes comprenant des groupes amines primaires en bout de chaîne ou sur des chaînes latérales comme les amodiméthicones, et encore plus préférentiellement choisi parmi la poly(D-Glucosamine), le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES), le 3-aminoéthyltriéthoxysilane (AETES), le 3-aminopropylméthyl-diéthoxysilane, le N-(2-aminoéthyl)-3-aminopropyltriéthoxysilane, la spermidine, et les polydiméthylsiloxanes comprenant en bout de chaîne des groupes terminaux amino, telle que la Bis-Cetearyl Amodimethicone.

B) Les composés (poly)thiolés

- [0308] Selon un mode de réalisation préféré, l'agent réticulant R est choisi parmi les composés (poly)thiolés également appelés « *(poly)mercapto* ».
- [0309] Le composé (poly)thiolé peut en particulier être organique ou inorganique, de préférence organique.
- [0310] Dans un mode de réalisation préféré, le composé (poly)thiolé est siliconé, c'est-à-dire qu'il comporte un ou plusieurs groupes thiols, il comporte en outre au moins une chaîne siloxane.
- [0311] Dans un mode de réalisation particulier, le composé (poly)thiolé est inorganique. On peut citer par exemple les silicones polythiols.
- [0312] Le composé (poly)thiolé peut en particulier être choisi parmi les composés

(poly)thiolé non polymériques.

- [0313] Par composés « non polymériques », au sens de la présente invention, on entend des composés qui ne sont pas directement obtenus par une réaction de polymérisation de monomères.
- [0314] Selon un mode de réalisation de l'invention, le ou les composés (poly)thiolés, est organique, non polymérique, et de formule (VIII) ci-dessous ainsi que ses solvates, tels que ses hydrates :
- [0315] $L(SH)_q$ (VIII)
- [0316] formule (VIII) dans laquelle :
- [0317] - q, représente un nombre entier supérieur ou égal à 2, de préférence q est compris inclusivement entre 2 et 10, de préférence entre 2 et 5 ;
- [0318] - L désigne un groupe multivalent (au moins divalent), en particulier comprenant entre 1 et 500 atomes de carbone et/ou de silicium, plus particulièrement entre 2 et 40 atomes de carbone et/ou de silicium, encore plus particulièrement entre 3 et 30 atomes de carbone et/ou de silicium, de préférence entre 6 et 20 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ou (hétéro)cyclique, saturé ou insaturé ; L étant éventuellement interrompu et/ou terminé par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes choisis parmi O, S, N, Si, C(X), et leurs associations telles que -O-, -O-C(X)-, -N(R)-C(X)-, -Si(R_c)(R_d)-O- avec R représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₆)alkyle, tel que méthyle ; et/ou L étant éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi : -N(R_a)R_b, et -(X')_a-C(X)-(X'')_b-R_a ; avec X, X' et X'', identiques ou différents, représentant un atome d'oxygène, de soufre, ou un groupe N(R_b) ; a et b valant 0 ou 1, de préférence la somme de a + b vaut 1 ; R_a et R_b, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, ou un groupe (C₁-C₆)alkyle, ou aryl(C₁-C₄)alkyle, tel que benzyle, de préférence R_a et R_b représentent un atome d'hydrogène ; et R_c et R_d, identiques ou différents, représentent un groupe (C₁-C₆)alkyle, aryl(C₁-C₄)alkyle ou (C₁-C₆)alcoxy.
- [0319] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le ou les composés (poly)thiolés sont choisis parmi les composés polythiolés, notamment les composés polythiolés comprenant de 2 à 20 atomes de carbone.
- [0320] Selon un mode de réalisation préféré, le ou les composés (poly)thiolés sont non polymériques notamment de formule (VIII) définie ci-dessus, dans laquelle q est un entier supérieur ou égal à 2, de préférence q est un entier compris inclusivement entre 2 et 10, de préférence entre 2 et 5.
- [0321] Les les composés (poly)thiolés convenant à l'invention sont de préférence des composés dithiols.
- [0322] De préférence, L désigne un radical multivalent en C₈-C₁₈, notamment linéaire. Préférentiellement, le polythiol liposoluble est un dithiol en C₈-C₁₈, notamment linéaire. De

préférence, la chaîne en C₈-C₁₈ est une chaîne hydrocarbonée, c'est-à-dire formée de carbone et d'hydrogène. En particulier, le polythiol liposoluble est un diol linéaire en C₈-C₁₆, notamment en C₁₀-C₁₄. Comme composés (poly)thiolés de formule (VII), on peut citer plus particulièrement le 1,8-octanedithiol, le 1,10-décanedithiol, le 1,12-dodécanedithiol, le 1,14-tétradécanedithiol, le 1,16-hexadécanedithiol, le 1,18-octadécanedithiol. De préférence, on utilise le 1,10-décanedithiol, le 1,12-dodécanedithiol et/ou le 1,14-tétradécanedithiol, préférentiellement le 1,12-dodécanedithiol.

[0323] Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, le ou les composés (poly)thiolés est choisi parmi les alcoxysiloxanes thiolés, tels que ceux de formule (VIII') ci-dessous :

[0324] $R'_1-Si(OR'_2)_z(R'_3)_x$ (VIII')

[0325] formule (VIII') dans laquelle :

[0326] - R'₁ est une chaîne hydrocarbonée en C₁-C₁₂, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, cyclique ou acyclique, substituée par un ou plusieurs groupements choisis parmi les groupements thiol ; et aryle, aryloxy, arylthio, arylamino, le groupe aryle étant substitué par un ou plusieurs groupements thiol, ou thiol(C₁-C₆)alkyle, de préférence thiol(C₁-C₆)alkyle ; et R'₁ est éventuellement interrompu dans sa chaîne hydrocarbonée par un ou plusieurs hétéroatomes tels que O, S, N, un groupe carbonyle C(O), ou leur association telle que ester -C(O)-O-, ou amide -C(O)-N(H)-, R'₁ étant lié à l'atome de silicium directement via un atome de carbone,

[0327] - R'₂ et R'₃ identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 6 atome(s) de carbone, de préférence de 1 à 4 atome(s) de carbone, tel que méthyle,

[0328] - z désigne un nombre entier allant de 1 à 3, et

[0329] - x désigne un nombre entier allant de 0 à 2,

[0330] avec $z + x = 3$.

[0331] De préférence, R'₂ représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, de préférence linéaire comprenant de 1 à 4 atomes de carbone, tel qu'éthyle.

[0332] De préférence, R'₃ représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, de préférence linéaire, comprenant de 1 à 4 atomes de carbone, tel que méthyle ou éthyle.

[0333] De préférence, R'₁ est une chaîne acyclique, en particulier R'₁ est une chaîne hydrocarbonée en C₁-C₆, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, de préférence saturée, substituée par un ou plusieurs groupes thiol, de préférence substituée par un groupe thiol.

[0334] De préférence, R'₁ est une chaîne hydrocarbonée en C₁-C₆, linéaire saturée substituée par un groupe thiol, et R'₂ représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone,

- [0335] De préférence, R'_3 représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone.
- [0336] De préférence, z est égal à 3.
- [0337] Selon un mode plus particulier de l'invention, les alcoxysiloxanes thiolés sont choisis parmi ceux de formule suivante (IX) :
- [0338] $(R^1O)(R^2)(R^3)Si-[CH(R^4)]_t-[N(R'^4)-L^1]_p-SH$ (IX)
- [0339] formule (IX) dans laquelle :
- [0340] - p vaut 0 ou 1 ;
- [0341] - t est un entier compris entre 1 et 4, de préférence 2 ;
- [0342] - R^1 représente un radical (C_1-C_6) alkyle ;
- [0343] - R^2 et R^3 , identiques ou différents, de préférence identiques, sont choisis parmi un groupe (C_1-C_6) alkyle, en particulier en C_1-C_4 , tel que méthyle, et un groupe (C_1-C_6) alcoxy, en particulier (C_1-C_4) alcoxy, tel que méthoxy ;
- [0344] - R^4 et R'^4 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, ou un groupe (C_1-C_6) alkyle, tel que méthyle ;
- [0345] - L^1 représente un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié divalent, saturé, en C_1-C_{20} .
- [0346] Selon un mode particulier de l'invention, les composés alcoxysiloxanes thiolés sont choisis parmi ceux de formule suivante (IX') :
- [0347] $(R'^1O)(R'^2)(R'^3)Si-CH(R^4)-CH(R^5)-(L^2)_q-SH$ (IX')
- [0348] formule (IX') dans laquelle :
- [0349] - q vaut 0 ou 1 ;
- [0350] - X représente un atome d'oxygène ou de soufre, de préférence soufre ;
- [0351] - R'^1 désigne un radical (C_1-C_6) alkyle ;
- [0352] - R'^2 et R'^3 , identiques ou différents, de préférence identiques, sont choisis parmi un groupe (C_1-C_6) alcoxy, en particulier en C_1-C_4 , et un radical (C_1-C_6) alkyle ;
- [0353] - R^5 représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 éventuellement substitué par un groupe amino, thiol ou hydroxy ;
- [0354] - R^4 représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 , en particulier méthyle ;
- [0355] - L^2 représente un groupe divalent hydrocarboné, linéaire ou ramifié saturé en C_1-C_{20} , éventuellement interrompu par un hétéroatome tel que $-N(H)-$, et/ou éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy, thiol ou amino.
- [0356] De préférence, le ou les alcoxysilanes thiolés sont choisis parmi le 4-(triméthoxysilyl)-1-butanol, le 3-(triméthoxysilyl)-1-propanol, le 3-(triéthoxysilyl)-1-propanol, le 11-(triméthoxysilyl)-1-undécane-thiol, le 4-(triméthoxysilyl)-2-butanethiol, le 2-(triéthoxysilyl)-éthanethiol, le 3-(triéthoxysilyl)-1-propanethiol, le 2-(triméthoxysilyl)-éthanethiol, le 3-(triméthoxysilyl)-1-propanethiol et le 3-(diméthoxyméthylsilyl)-1-propanethiol.

- [0357] Plus préférentiellement, le ou les alcoxysilanes thiolés sont choisis parmi le 2-(triéthoxysilyl)-éthanethiol (18236-15-2) et le 3-(triéthoxysilyl)-1-propanethiol (14814-09-6).
- [0358] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le ou les composés (poly)thiolé sont choisis parmi les composés (poly)thiolé polymériques.
- [0359] Les composés (poly)thiolé polymériques peuvent être des homopolymères, co-polymères, étoile, combe, brosse et dendritiques à motifs thiols. Les polymères peuvent être d'origine naturelle tels que les polysaccharides, les polypeptides, ou synthétique tels que les acryliques, les polyesters, les polyglycols. Les motifs thiols peuvent être présents en tant que groupements terminaux ou pendants.
- [0360] On peut citer comme exemple les polymères décrits dans les documents suivants : *Polymers containing groups of biological activity, CG Overberger et al, Polytechnic Institute of Brooklyn*, <http://pac.iupac.org/publications/pac/pdf/1962/pdf/0402x0521.pdf> ; EP 1 247 515 A2 ; U.S. 3,676,440 ; et EP 1 572 778.
- [0361] Les composés (poly)thiolé polymériques de l'invention sont de préférence organiques et/ou siliconés, plus préférentiellement de formule (X) :
- [0362] $\text{POLY}(\text{SH})_q$ (X)
- [0363] formule (X) dans laquelle :
- [0364] - q est supérieur ou égal à 2, de préférence supérieur ou égal à 3 ;
- [0365] - POLY désigne un radical polymérique, de préférence carboné ou siliconé ; POLY étant éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes choisis parmi O, S, N, Si, C(X), et leurs associations telles que -O-, -O-C(X)-, -N(R)-C(X)-, -Si(R_c)(R_d)-O- avec R représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₆)alkyle tel que méthyle ; et/ou POLY étant éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène, ou un groupe choisi parmi R_a(R_b)N- et -(X')_a-C(X)-(X'')_b-R_a ; X, X' et X'', identiques ou différents, représentent un atome d'oxygène, de soufre, ou un groupe N(R_b) ; a, et b valant 0 ou 1, de préférence la somme de a + b vaut 1 ; R_a et R_b, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, ou un groupe (C₁-C₁₀)alkyle, ou aryl(C₁-C₄)alkyle, tel que benzyle, de préférence R_a et R_b représentent un atome d'hydrogène ; et R_c et R_d, identiques ou différents, représentent un groupe (C₁-C₁₀)alkyle, aryl(C₁-C₄)alkyle ou (C₁-C₁₀)alkoxy.
- [0366] Les modes de préparation des composés (poly)thiolés polymériques mis en œuvre selon l'invention sont connus de l'homme de l'art, plusieurs modes sont rapportés ci-après de façon non limitative. Les composés (poly)thiolé polymériques mis en œuvre selon l'invention peuvent être obtenus par polymérisation, polycondensation de motifs monomères à fonctions thiols ou thiols protégés, éventuellement en co-polymérisation ou co-polycondensation de motifs monomères dépourvus de fonctions thiols ou thiols

protégés.

[0367] Selon un mode de réalisation de l'invention, les composés (poly)thiolé polymériques mis en œuvre selon l'invention sont des polymères solubles dans les milieux cosmétiques, particulièrement dans les milieux aqueux ou hydroalcoolique. Ils sont plus préférentiellement obtenus à partir des polymères aminés et de leurs sels d'ammonium ou des polymères polyhydroxylés.

[0368] Selon un autre mode réalisation de l'invention, les polymères thiolés mis en œuvre selon l'invention sont des polymères solubles dans des milieux lipophiles.

[0369] Selon un mode de réalisation de l'invention, le composé polythiol est un composé polymérique de formule (X) dans laquelle q désigne un entier supérieur ou égal à 2, et POLY désigne un radical polymérique carboné et/ou siliconé, de préférence siliconé, POLY pouvant en outre contenir un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et/ou une ou plusieurs fonctions choisies parmi les fonctions (thio)esters, (thio)cétones, (thio)amides, (thio)urées, (thio)carbamates, et/ou être substitué par un ou plusieurs groupements (C₁-C₁₀)alkyle, linéaires ou ramifiés, (C₁-C₁₀)alcoxy, linéaires ou ramifiés, étant entendu que lorsque POLY est substitué, les fonctions thiols peuvent être portées par le/les substituant(s).

[0370] Le poids moléculaire moyen en poids molaire des composés polymère polythiols, tels que ceux de formule (X), est généralement compris entre 500 et 400000 g.mol⁻¹, de préférence entre 500 et 150000 g.mol⁻¹.

[0371] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les composés polythiolés sont choisis parmi les polyorganosiloxanes comportant des groupes thiols sur des chaînes terminales, tels que ceux de formule (XI) :

[0372] HS-L⁴-Si(R^a)(R^b)-O-[Si(R^a)(R^b)-O]_n-Si(R^a)(R^b)-L⁵-SH (XI)

[0373] formule (XI) dans laquelle :

[0374] - R^a et R^b, identiques ou différents, de préférence identiques, représentent un groupe (C₁-C₄)alkyle, tel que méthyle, (C₁-C₄)alkoxy, tel que méthoxy, aryle, tel que phényle, aryloxy, tel que phénoxy, aryl(C₁-C₄)alkyle, tel que benzyle, ou aryl(C₁-C₄)alkoxy, tel que benzoxo, de préférence (C₁-C₄)alkyle, tel que méthyle,

[0375] - n représente un entier supérieur ou égal à 1, et plus particulièrement la valeur de n est telle que le poids moléculaire moyen en poids de la silicone est compris de 500 à 55000 g.mol⁻¹ ; particulièrement n est un entier compris de 1 à 100, de préférence compris de 5 à 50, et préférentiellement compris de 10 à 30, et

[0376] - L⁴ et L⁵, identiques ou différents, de préférence identiques, représentent une chaîne hydrocarbonée comprenant de 1 à 100 atomes de carbone, saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée, éventuellement cyclique, éventuellement interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes, tels que oxygène, soufre ou azote, en particulier oxygène, en particulier représentent une liaison covalente, un groupe (C₁-C₆)alkylène, (C₁-C₆)alkylène-oxy,

oxy-(C₁-C₆)alkylène, (C₁-C₆)alkylène-oxy(C₁-C₆)alkylène, (C₁-C₆)alkylène-oxy(C₁-C₆)alkylénoxy ou oxy(C₁-C₆)alkylène-oxy(C₁-C₆)alkylène, de préférence un groupe (C₁-C₆)alkylène, (C₁-C₆)alkylène-oxy, oxy-(C₁-C₆)alkylène, ou (C₁-C₆)alkylène-oxy(C₁-C₆)alkylène.

[0377] Préférentiellement, les composés (poly)thiolés sont des polyorganosiloxanes polythiolés plus préférentiellement des polydiméthylsiloxanes polythiolés, notamment choisis parmi ceux de formule (XII) :

[0378] $\text{HS-L}^4\text{-Si(CH}_3)_2\text{-O-[Si(CH}_3)_2\text{-O]}_n\text{-Si(CH}_3)_2\text{-L}^5\text{-SH}$ (XII)

[0379] formule (XII) dans laquelle :

[0380] - L⁴ et L⁵, sont tels que définis précédemment dans la formule (XI), en particulier L⁴ et L⁵ représentent un groupe (C₁-C₆)alkylène, (C₁-C₆)alkylène-oxy, oxy-(C₁-C₆)alkylène, ou (C₁-C₆)alkylène-oxy(C₁-C₆)alkylène, plus préférentiellement un groupe divalent choisi parmi -R₂-, -O-R₂-, -R₂-O-, -R₂-O-R₂-, de préférence -R₂-O-R₂-, avec R₂ représentant un groupe (C₂-C₆)alkylène linéaire ou ramifié, de préférence linéaire, tel que éthylène ou propylène, de préférence n-propylène; et

[0381] - n est tel que défini dans la formule (XI).

[0382] A titre de composés polythiolé de formule (XII), on peut citer les mercaptosiloxane ou siloxanes thiolés, dans lequel les fonctions thiols se situent en bouts de chaîne, commercialisés par la société SHIN-ETSU sous la référence X-22-167B et le mercaptosiloxane, dans lequel les fonctions mercapto sont pendantes, commercialisé par la société SHIN-ETSU sous la référence KF-2001, ou par polydiméthylsiloxane dans lequel les fonctions thiols se situent en bouts de chaîne par des groupe thio-n-propyl, 80-120 commercialisé par Gelest sous le nom DMS – SM 21.

[0383] Préférentiellement, les composés polythiolés sont des polyorganosiloxanes comportant des groupes thiols sur des chaînes latérales tels que ceux de formule (XIII) :

[0384] $\text{R}^a\text{-Si(R}^b\text{)(R}^d\text{)-O-[Si(R}^a\text{)(R}^b\text{)-O]}_m\text{-[Si(R}^b\text{)(ALK}_1\text{-SH)-O]}_n\text{-Si(R}^b\text{)(R}^d\text{)-R}^a$ (XIII)

[0385] formule (XIII) dans laquelle :

[0386] - R^a, et R^b, sont tels que définis dans la formule (XI) et R^d est tel que défini pour R^a et R^b, de préférence R^a, R^b, et R^d, identiques, représentent un groupe (C₁-C₆)alkyle, tel que méthyle ;

[0387] - R^d peut également représenter un groupe (C₁-C₆)alkyle substitué par un groupe (C₁-C₄)alkylamino ou amino, ou thiol, de préférence (C₁-C₄)alkyle, tel que méthyle ;

[0388] - ALK₁ représente une chaîne hydrocarbonée divalente comprenant de 1 à 100 atomes de carbone, saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée, éventuellement cyclique, éventuellement interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes tels que oxygène, soufre ou azote, en particulier oxygène, un groupe (thio)carbonyle C(X) avec X représentant O, ou S, ou leurs associations telles que -O-, -O-C(O)- ou -C(O)-O-, de préférence

ALK₁ représente un groupe (C₁-C₆)alkylène, plus préférentiellement (C₁-C₄)alkylène, tel que propylène ;

[0389] - n et m, identiques ou différents, représentent un entier supérieur à 2, et plus particulièrement les valeurs de m et n sont telles que le poids moléculaire moyen en poids dudit polyorganosiloxane est compris entre 1000 et 55000 g.mol⁻¹.

[0390] Comme exemples de composés polythiolés de formule (XIII), on peut citer celles vendues par la société Genesee Polymers sous les dénominations GP-367, GP-71-SS, GP-800 et GP-710s, de préférence, GP-367, commercialisé par la société Genesee Polymers.

[0391] Les composé polythiolés sont notamment des polydiméthylsiloxanes comportant au moins deux groupements thiols, tels que par exemple les produits SMS-022, SMS-042 et SMS-992 vendus par la société Gelest dans
<https://www.gpcsilicones.com/products/silicone-fluids/mercapto-functional>,
<https://www.shinetsusilicone-global.com/products/type/oil/detail/search/deg07.shtml>,
 et 1053_Reactive Silicones_Silanes/Silicones – Gelest.

[0392] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les composés (poly)thiolés sont choisis parmi les polymères hyperbranchés comprenant au moins un groupe thiol et dendrimères portant au moins un groupe thiol tel que les PAMAM thiolés.

[0393] De préférence, les composés (poly)thiolés mis en œuvre selon l'invention sont choisis parmi les polydiallylsiloxanes notamment polydiméthylsiloxanes comportant au moins deux groupements thiols tels que ceux de formule (XIII).

C) Les composés (poly)acrylates

[0394] Selon un mode de réalisation particulier, l'agent réticulant est un composé (poly)acrylate.

[0395] Par « (poly)acrylate », on entend un composé qui comprend au moins un groupe ester acrylate H₂C=C(R^e)-C(O)-Y- avec R^e représentant un atome d'hydrogène ou groupe (C₁-C₄)alkyle, tel que méthyle, de préférence R^e représente un atome d'hydrogène, et Y représentant un atome d'oxygène ou une groupe amino -N(H)-, de préférence un atome d'oxygène.

[0396] Plus particulièrement, le ou les (poly)acrylate de l'invention sont de formule (XIV) :

[0397] L[-Y-C(O)-C(R^e)=CH₂]_q (XIV)

[0398] formule (XIV) dans laquelle q et L sont tels que définis dans la formule (VIII), Y et R^e étant tels que définis précédemment, de préférence Y = O et R^e = H.

[0399] Selon un mode de réalisation préféré, les composés de formule (XIV) sont tels que L représente une chaîne hydrocarbonée di ou trivalente, de préférence trivalente, comprenant de 1 à 8 atomes de carbone, q vaut 2 ou 3, de préférence 3, Y représente O, et R^e représente un atome d'hydrogène.

[0400] Selon un mode de réalisation particulier, les composés (poly)acrylates sont choisis

parmi les polyorganosiloxanes comportant au moins un groupe acrylate sur la chaîne latérale telle que ceux de formule (XV) :

- [0401] $R^a-Si(R^b)(R^d)-O-[Si(R^a)(R^b)-O]_m-[Si(R^b)(ALK_1-Y-C(O)-C(R^e)=CH_2)-O]_n-Si(R^b)(R^d)-R^a$ (XV)
- [0402] formule (XV) dans laquelle :
- [0403] - R^a , R^b , et R^d , sont tels que défini dans la formule (XIII), de préférence, R^a , R^b , et R^d représentent un groupe (C_1-C_6) alkyle, tel que méthyle,
- [0404] - ALK_1 est tel que défini pour la formule (XIII), de préférence ALK_1 représente un groupe (C_1-C_6) alkylène, plus préférentiellement (C_1-C_4) alkylène, tel que propylène,
- [0405] - n et m , identiques ou différents, représentent un entier supérieur à 2, et plus particulièrement les valeurs de m et n sont telles que le poids moléculaire moyen en poids dudit polyorganosiloxane est compris entre 1000 et 55000 g.mol⁻¹,
- [0406] - Y est tel que défini précédemment, de préférence est un atome d'oxygène.
- [0407] Plus particulièrement, le composé (poly)acrylate peut être choisi parmi le 1,3-butanedioldiacrylate, le 1,4-butanedioldiacrylate, le di(triméthylolpropane) tétraacrylate, le glycérol 1,3-diglycérolate diacrylate, le glycérol propoxylate (1PO/OH) triacrylate, le 1,6-hexanediol diacrylate, le 1,6-hexanediol ethoxylate diacrylate, l'hydroxypivalyl hydroxypivalate, le neopentyl glycol diacrylate, le neopentyl glycol propoxylate (1PO/OH) diacrylate, le pentaerythritol tetraacrylate, le pentaerythritol triacrylate, le poly(propylène glycol) diacrylate, le tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decanedimethanol diacrylate, le triméthylolpropane éthoxylate (1EO/OH) methyl ether diacrylate, le triméthylolpropane propoxylate triacrylate, le triméthylolpropane triacrylate, le triméthylolpropane triméthacrylate, le tri(propylène glycol) diacrylate, le triméthylolpropane triacrylate et le tris[2-(acryloyloxy)éthyl] isocyanurate.
- [0408] Le composé (poly)acrylate peut également être choisi parmi le N,N'-méthylène bis-acrylamide.
- [0409] Selon ce mode de réalisation, le composé (poly)acrylate est associé dans sa mise en œuvre à un catalyseur aminé tel que décrit par exemple dans les articles Progress in coating 129, 21-25 (2019) et Progress in coating 135, 510-516 (2019). De préférence, le ou les catalyseurs aminés sont choisis parmi la piperidine, la DMAP (Diméthylaminopyridine), le DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène), le DABCO (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane), le DBN (1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-ène), plus préférentiellement choisi parmi le DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène), le DABCO (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane), le DBN (1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-ène), et en particulier le catalyseur est le DBU (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene).
- [0410] Plus particulièrement, les composés (poly)acrylates sont choisis parmi ceux de formule (XIV), notamment le triméthylolpropane triacrylate, et ceux de formule (XV), notamment les copolymère de diméthylsiloxane et d'acryloxypropyl)méthylsiloxane.

D) Les alcoxydes métalliques

[0411] Selon un mode de réalisation particulier, l'agent réticulant R est un composé choisi parmi les alcoxydes métalliques de formules (XIV_a), (XIV_b), (XIV_c) et (XIV_d) suivantes, et leurs mélanges :

- $M-(OR_1)_n$ (XIV_a)
- $R-M-(OR_1)_{n-1}$ (XIV_b)
- $(R_1O)_{n-1}-M-R''-M'-(OR_1')_{n'-1}$ (XIV_c)
- $R-M(R')-(OR_1)_{n-2}$ (XXIV_d)

[0412] formules (XIV_a), (XIV_b), (XIV_c) et (XIV_d) dans lesquelles :

[0413] - M et M', identiques ou différents, représentent un atome choisi parmi les métaux alcalino-terreux, les métaux de transition, les métaux de la famille des lanthanides, les métaux de post transition tels que l'aluminium ou l'étain et les métalloïdes, tels que le bore, de préférence les métaux de transition, tels que Ti, et de post transition, tels que l'aluminium ;

[0414] - n et n' représentent respectivement les valences des atomes représentés par M et M' ;

[0415] - R₁ et R₁', identiques ou différents, représentent un groupe hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, ledit groupe hydrocarboné étant éventuellement interrompu par 1 à 20 hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, notamment O ou N, et/ou ledit groupe hydrocarboné étant éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy, ou carbonyle ;

- R et R', identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné, linéaire, ramifié, acyclique ou cyclique, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 2 à 20 atomes de carbone, éventuellement interrompu par 1 à 20 hétéroatomes choisis parmi O, N, S et/ou P, notamment O ou N et/ou ledit groupe hydrocarboné étant éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy, ou carbonyle ;

[0416] - R'' représente -O-, -N(R₂)-, -S- ou un groupe divalent hydrocarboné, linéaire, cyclique ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 2 à 20 atomes de carbone, éventuellement interrompu par 1 à 20 hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P notamment O ou N, avec R₂ représentant un groupe hydrocarboné, linéaire, cyclique ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 2 à 20 atomes de carbone.

[0417] De préférence, M et M', identiques ou différents, représentent un atome choisi parmi les métaux de transitions, tels que le titane, ou le zirconium ou les métaux alcalino-terreux tels que le magnésium, plus préférentiellement choisi parmi les métaux de transitions, tels que le titane ou le zirconium, encore plus préférentiellement le titane.

- [0418] De préférence, le ou les composé(s) organométallique(s) sont choisis parmi les alcoxydes de formule (XIV_a) telle que définie précédemment. Selon ce mode de réalisation préféré, le ou les composé(s) organométallique(s) sont plus particulièrement choisis parmi les alcoxydes de formule (XIV_a), dans laquelle M représente un atome choisi parmi les métaux de transition, les métaux de la famille des lanthanides, les métaux post-transition, tels que l'aluminium, l'étain, les metalloïdes, tels que le bore, ou les métaux alcalino-terreux tels que le magnésium ou le calcium ; n représente la valence de l'atome représenté par M ; R₁ représente un groupe hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé, ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone.
- [0419] Selon un autre mode de réalisation plus préféré, le ou les composé(s) organométallique(s) sont choisis parmi les alcoxydes de formule (XIV_a), dans laquelle M représente un atome choisi parmi les métaux de transition, tels que le zirconium ou le titane, les métaux de la famille des lanthanides, les métaux de post transition, tels que l'aluminium, l'étain, le metalloïdes, tels que le bore, et les métaux alcalino-terreux, tels que le magnésium, de préférence M représente un atome de titane ; n représente la valence de l'atome représenté par M, notamment 1, 2, 3 ou 4, en particulier 4 ; R₁ représente un groupe méthyl, éthyl, 2-éthylhexyl, propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl ou t-butyl.
- [0420] Selon un mode de réalisation encore plus préféré, le ou les composé(s) organométallique(s) sont choisis parmi l'éthoxyde de zirconium (Zr(OC₂H₅)₄), le propoxyde de zirconium (Zr(OCH₂CH₂CH₃)₄), l'isopropoxyde de zirconium (Zr(OCH(CH₃)₂)₄), le butoxyde de zirconium Zr(OCH₂CH₂CH₂CH₃)₄, le tert-butoxyde de zirconium (Zr(OC(CH₃)₃)₄), l'éthoxyde de titane (Ti(OC₂H₅)₄), le propoxyde de titane (Ti(OCH₂CH₂CH₃)₄), l'isopropoxyde de titane (Ti(OCH(CH₃)₂)₄), le butoxyde de titane (Ti(OCH₂CH₂CH₂CH₃)₄), le tert-butoxyde de titane (Ti(OC(CH₃)₃)₄), le 2-1'éthylhexyloxyde de titane (Ti(OCH₂CH(C₂H₅)(CH₂)₃CH₃)₄), et leur mélanges, plus préférentiellement choisis parmi le propoxyde de zirconium, le propoxyde de titane, le butoxyde de titane et leurs mélanges.
- [0421] Plus préférentiellement, l'agent réticulant R est un composé de formule (XXIV_a), de préférence dans laquelle M représente un atome choisi parmi les métaux de transition, notamment le titane, tel que le butoxyde de titane.

E) Les composés (poly)carbonylés

- [0422] Selon un mode de réalisation particulier, l'agent réticulant R est un composé (poly)carbonylé.
- [0423] En particulier, le composé (poly)carbonylé est choisi parmi la téréphthalaldéhyde, 5,5-diméthyl-1,3-cyclohexanedione, le phénylglyoxal, l'isophthalaldéhyde, le 4-acetylbenzaldéhyde, la 4,4-diformyltriphenylamine, 2-acétylbenzaldéhyde, le

3-(2-furoyl)quinoline-2-carboxaldéhyde, le 3-(2-furoyl)quinoline-2-carboxaldéhyde, le 3-acétylbenzaldéhyde, le 9-(2-éthylhexyl)carbazole-3,6-dicarboxaldéhyde, le phthalaldéhyde, la 1,3-cyclohexanedione, le 4,4'-biphényldicarboxaldéhyde, le benzene-1,3,5-tricarboxaldéhyde, et de polysaccharides oxydés non ioniques ou anioniques tels que les inulines oxydées notamment celles de formule (II) telle que définie ci-après. En particulier, les composés (poly)carbonylés comportent un carbocycle C_5-C_7 , saturé ou insaturé, aromatique, de préférence aromatique, tel que phényle, ou non aromatique et saturé tel que cyclohexyle, plus préférentiellement insaturé et aromatique, tel que le té-réphthalaldéhyde.

[0424] Selon un mode de réalisation particulier, le ou les composés (poly)carbonylés sont choisis parmi les polysaccharides oxydés non ioniques ou anioniques comprenant un ou plusieurs groupes aldéhydes, et éventuellement un ou plusieurs groupes anioniques.

[0425] Ces groupes anioniques sont de préférence des groupes carboxy ou carboxylates.

[0426] Les polysaccharides non ioniques ou anioniques oxydés selon l'invention peuvent être représentés par la formule (II) suivante :

[0427] $P-(CHO)_m (COOQ)_n$ (II)

[0428] formule (II) dans laquelle :

[0429] - P représente une chaîne polysaccharidique, de préférence constituée de monosaccharides comprenant 5 atomes de carbone ou plus de 5 atomes de carbone, de préférence 6 ou plus de 6 atomes de carbone, et plus particulièrement 6 atomes de carbone ;

[0430] - Q est choisi parmi un atome d'hydrogène, les ions issus d'un métal alcalin ou alcalino terreux, tels que sodium, potassium, l'ammoniaque, les amines organiques, comme la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine et l'amino-3 propanediol-1,2 et les aminoacides basiques, tels que la lysine, l'arginine, la sarcosine, l'ornithine, la citrulline ;

[0431] - $m + n$ est supérieur ou égal à 1 ;

[0432] - m est tel que le degré de substitution du polysaccharide par un ou plusieurs groupements aldéhydes ($DS(CHO)$), est compris dans l'intervalle allant de 0,001 à 2, de préférence de 0,005 à 1,5 ;

[0433] - n est tel que le degré de substitution du polysaccharide par un ou plusieurs groupements carboxyliques ($DS(COOX)$), est compris dans l'intervalle allant de 0 à 2, de préférence de 0,001 à 1,5.

[0434] Par degré de substitution $DS(CHO)$ ou $DS(COOX)$ des polysaccharides selon l'invention, on entend le rapport entre le nombre de carbones oxydés en un groupement aldéhyde ou carboxylique pour tous les motifs répétitifs et le nombre de monosaccharides élémentaires (même ouverts par pré-oxydation) constituant le polysaccharide. Les groupes CHO et COOX peuvent être obtenus lors de l'oxydation de certains

atomes de carbone, par exemple sur les atomes de carbone 2, 3 ou 6, d'un motif saccharidique à 6 atomes de carbone.

- [0435] De préférence, l'oxydation peut se faire en carbone 2 et 3, plus particulièrement de 0,01 % à 75 % en nombre, et de préférence de 0,1 % à 50 % en nombre des cycles pouvant avoir été ouverts.
- [0436] La chaîne polysaccharidique, représentée par P, est de préférence choisie parmi les celluloses, les amidons, les maltodextrines les gommes de guar, les gommes de xanthane, les gommes de pullulane, les gommes d'agar-agar, les gommes de carrageenane, les gommes de gellane, les gommes arabiques, les polyxylanes et les gommes adragante et leurs dérivés.
- [0437] Par dérivé, on entend les composés obtenus par modification chimique des composés cités. Il peut s'agir d'esters, d'amides, d'éthers desdits composés.
- [0438] L'oxydation peut se faire selon un procédé connu dans la technique, par exemple selon le procédé décrit dans FR 2 842 200, dans le document FR 2 854 161 ou dans l'article « Hydrophobic films from maize bran hemicelluloses » de E. Fredon et al, *Carbohydrate Polymers* 49, pages 1 à 12 (2002).
- [0439] Un autre procédé d'oxydation est décrit dans l'article « Water soluble oxidized starches by peroxide reaction extrusion » *Industril Crops and Products* 7, R. E. Wing, J. L. Willet 45-52 (1997).
- [0440] Selon ce mode de réalisation, le composé (poly)carbonylé est associé dans sa mise en œuvre à un catalyseur aminé, tel que décrit dans les articles *Progress in coating* 129, 21-25 (2019) et *Progress in coating* 135, 510-516 (2019). De préférence, le ou les catalyseurs aminés sont choisis parmi la piperidine, la DMAP (Diméthylaminopyridine), le DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène), le DABCO (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane), le DBN (1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-ène), plus préférentiellement choisi parmi le DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène), le DABCO (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane), le DBN (1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-ène), et en particulier le catalyseur est le DBU (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene).

F) Les sels métalliques

- [0441] Selon un autre mode de réalisation particulier, l'agent réticulant R est un sel métallique choisi parmi les sels de métaux alcalins, les sels de métaux alcalino-terreux tels que les sels de magnésium, les sels de métaux de transition, les sels de métaux de post transition tel que les sels d'aluminium ou d'étain, les sels de metalloïdes tels que les sels de bore, leurs hydrates et leurs mélanges
- [0442] De préférence, le ou les sel(s) métallique(s) est(sont) choisi(s) parmi les sels de métaux de post transition tels que les sels d'aluminium, leurs hydrates et leurs mélanges.
- [0443] Par « sel métallique », on entend un sel issu notamment de l'action d'un acide sur un

métal en particulier de métal de transition, post-transition, de métalloïdes, ou de métaux alcalin ou alcalinoterreux.

[0444] Le ou les sel(s) métalliques peu(ven)t être sous forme d'hydrates.

[0445] Le ou les sel(s) de métallique(s) peuvent être organiques ou inorganiques.

[0446] Par « *sel métallique organique* », on entend un sel issu notamment de l'action d'un acide organique sur un métal en particulier de métaux de transition, de métaux post-transition, de métalloïdes, ou de métaux alcalin ou alcalinoterreux, de préférence issu de l'action d'un acide carboxylique sur un métal.

[0447] De préférence, le ou les sel(s) métallique(s) est(sont) choisi(s) parmi les sels métalliques organiques, leurs hydrates et leurs mélanges.

[0448] Par « *sel métallique inorganique* », on entend un sel issu notamment de l'action d'un acide inorganique sur un métal en particulier de métal de transition, post-transition, de métalloïdes, ou de métaux alcalin ou alcalinoterreux.

[0449] Par « *acide inorganique* », on entend un acide qui ne comporte pas d'atomes de carbone hormis l'acide carbonique.

[0450] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le ou les sel(s) métallique(s) inorganique(s) peuvent être choisis parmi les halogénures tels que les chlorures, les fluorures, les iodures et les bromures, les carbonates, les sulfates, les phosphates, les nitrates, les perchlorates, leurs hydrates, et leurs mélanges.

[0451] Selon un mode de réalisation plus particulier, l'agent réticulant R est un sel métallique organique issu d'un acide carboxylique.

[0452] Plus particulièrement, l'agent réticulant R est un sel métallique organique choisi parmi les (poly)(hydroxy)(C₁-C₆)alkylcarboxylates métalliques de sel alcalins, alcalino-terreux, de métaux de transition, et de métaux de post transition tel que l'aluminium.

[0453] Il est entendu que le (poly)(hydroxy)(C₁-C₆)alkylcarboxylate métallique, sous entend que le groupe (C₁-C₆)alkyle est éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy et un ou plusieurs groupes carboxy ou carboxylate. De préférence, le (poly)(hydroxy)(C₁-C₆)alkylcarboxylate de métal représente R^a-C(O)-OM avec M représentant un métal de transition tel que le titane (Ti), ou alors un métal de post transition tel que l'aluminium (Al), et R^a représente un groupe (C₁-C₆)alkyle linéaire ou ramifié éventuellement substitué par au moins un groupe hydroxy.

[0454] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le ou les sel(s) métallique(s) sont organiques, de préférence choisis parmi les citrates, les lactates, les glycolates, les gluconates, les acétates, les propionates, les fumarates, les oxalates, les glycines, les tartrates, leurs hydrates et leurs mélanges. Plus préférentiellement les acétates, lactates ou leurs mélanges tels que l'acétate d'aluminium, ou le lactate d'aluminium.

[0455] Selon un mode de réalisation préféré, le ou les sel(s) métallique(s) sont choisis parmi

l'acétate d'aluminium basique, l'oxalate d'aluminium, le citrate d'aluminium hydraté ou non hydraté, le lactate d'aluminium, le glycinate d'aluminium et leurs mélanges.

[0456] Selon un mode de réalisation encore plus préféré, le sel métallique est l'acétate d'aluminium basique.

G) Les dérivés de terres rares

[0457] Selon un autre mode de réalisation particulier, l'agent réticulant R est un composé de métal appartenant au groupe des terres rares M'', et notamment sel de métal appartenant au groupe de terres rares.

[0458] Par « *sel de métal appartenant au groupe des terres rares* », on entend un sel issu notamment de l'action d'un acide sur un métal appartenant au groupe des terres rares.

[0459] Le ou les composés de métal appartenant au groupe des terres rares peuvent être sous forme d'hydrates.

[0460] Le ou les composés de métal appartenant au groupe des terres rares peuvent être organiques ou inorganiques. Ils peuvent être sous forme de sel ou non.

[0461] Par « *sel organique de métal appartenant au groupe des terres rares* », on entend un sel issu notamment de l'action d'un acide organique (notamment d'acide carboxylique) sur un métal appartenant au groupe des terres rares.

[0462] Par « *sel inorganique de métal appartenant au groupe des terres rares* », on entend un sel issu notamment de l'action d'un acide inorganique sur un métal appartenant au groupe des terres rares.

[0463] Par "*acide inorganique*", on entend un acide qui ne comporte pas d'atomes de carbone hormis l'acide carbonique.

[0464] A titre d'exemple de métal appartenant au groupe des terres rares M'', on peut citer le scandium, l'yttrium, le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le prométhium, le samarium, l'euporium, le gadolinum, le terbium, le dysprosium, l'holmium, l'erbium, le thulium, l'ytterbium et le lutécium. De préférence, le ou les métaux appartenant au groupe des terres rares sont choisis parmi le cérium, l'yttrium, l'ytterbium, le lanthane, l'euporium, plus préférentiellement le ou les métaux appartenant au groupe des terres rares M'' sont choisis parmi le cérium et l'yttrium.

[0465] De préférence, le métal appartenant au groupe des terres rares M'' est choisi parmi le cérium, l'yttrium, l'ytterbium, le lanthane, l'euporium et leurs mélanges. Plus préférentiellement, le métal appartenant au groupe des terres rares est choisi parmi le cérium, l'yttrium et leurs mélanges.

[0466] De préférence, le métal appartenant au groupe des terres rares M'' est à l'état d'oxydation +III.

[0467] Selon l'invention, le composé de métal appartenant au groupe des terres rares peut être choisi parmi les sels de terres rares et les complexes de terres rares.

[0468] On comprend sous le terme « complexe de terre rare », la combinaison du métal M''

avec un ou plusieurs ligands.

- [0469] Par la suite, on comprend sous le terme « *ligand* », un ion ou une molécule portant un groupe s'associant, par liaison ionique et/ou liaison de coordination, au métal M''. Un même ligand peut porter plusieurs groupes qui s'associent par liaison ionique et/ou de coordination.
- [0470] Une définition des sels ou complexes de terres rares peut être trouvée dans le document : *Progress in the Science and Technology of the Rare Earths, Tome 1, publié par Leroy Eyring en 1964, édité par Macmillan Company et écrit par F. Gaume-Mahn, page 259 et suivantes.*
- [0471] Les sels et complexes de terre rare selon l'invention, sont caractérisés par le fait qu'ils contiennent au moins un atome métallique M'' appartenant au groupe des terres rares et que celui-ci est à l'état d'oxydation +III.
- [0472] Le métal appartenant au groupe des terres rares M'' peut alors être associé, via sa couche électronique, à n1 groupes anioniques formant une liaison ionique avec M'' et/ou à n2 groupes formant une liaison de coordination avec M''. Les groupes formant une liaison de coordination sont par exemple des groupes à doublet donneur, tels que carbonyle ou amine.
- [0473] Si $n_2=0$, le composé de métal appartenant au groupe des terres rares forme un sel et dans ce cas, le métal appartenant au groupe des terres rares M'' est associé à 3 groupes anioniques.
- [0474] Si $n_2>0$, le composé de métal appartenant au groupe des terres rares forme un complexe et dans ce cas, le nombre de groupes anioniques n1 peut varier de 0 à 3.
- [0475] Le métal appartenant au groupe des terres rares M'' est associé à un ou plusieurs groupes anioniques et/ou un ou groupes formant une liaison de coordination.
- [0476] Les ligands associés aux métaux appartenant au groupe des terres rares M'' pour former un complexe de terre rare correspondants sont tels que ceux décrits ci-après.
- [0477] a) Typiquement, le ligand peut être un ion mono-anionique, monoatomique ou non comme un nitrate, ou un hydroxyle (OH-) ou un halogénure (chlorure, bromure typiquement). A titre d'exemple, le composé terre rare qui en résulte peut alors être $M''Cl_3$, $M''(OH)_3$, $M''(NO_3)_3$, et en particulier $CeNO_3$, YNO_3 , $LaNO_3$, $CeCl_3$, YCl_3 , $LaCl_3$, plus préférentiellement les halogénures de terre rare notamment les halogénates de Ce et Y tels que le $CeCl_3$, et YCl_3 .
- [0478] b) Le ligand peut être un ion di ou tri anionique comme le phosphate ou le sulfate. A titre d'exemple, on peut citer les composés terre rare tels que MPO_4 , ou $M_2(SO_4)_3$ et en particulier $CePO_4$, YPO_4 , $LaPO_4$, $Ce_2(SO_4)_3$, $Y_2(SO_4)_3$ et $La_2(SO_4)_3$.
- [0479] c) Le ligand peut contenir un ou plusieurs groupe(s) faisant une liaison de coordination et une fonction faisant une liaison ionique.
- [0480] Ainsi, le ligand peut être une molécule mono ou polycarboxylate, comme l'acétate ou

le succinate. Dans ce cas, on considère que la fonction carboxylate joue un rôle de groupe anionique, par le biais de l'hydroxyle du groupe carboxylique et un rôle de groupe formant une liaison de coordination par le biais du doublet de l'oxygène de la fonction carbonyle. Ainsi, le composé de terre rare résultant peut être $M''(R-(COO)_n)_{3/n}$. Le ligand peut, en plus de porter un ou plusieurs carboxylates, comporter d'autres fonctions, telles que hydroxyles ou amines. Ainsi, le ligand peut être constitué totalement ou partiellement d'acides hydroxy carboxyliques ou des acides amino carboxyliques. A titre de composé mono ou multicarboxylique et portant des fonctions complémentaires, on peut citer les ions tartrate, citrate, glycolate ou éthylène-diaminetétraacetate (EDTA).

- [0481] Le ligand peut porter une charge anionique non localisée, comme par exemple l'acétylacétonate. Le composé de terres rares sera alors $M''(\text{acétylacétonate})_3$ ou $M''(\text{acétylacétonate})_3 \cdot 7H_2O$ où chaque acétonate se lie au métal M'' par ses deux fonctions carbonyles, l'une jouant le rôle de groupe anionique, l'autre de groupe se liant par coordination.
- [0482] Le ligand peut aussi être du type aromatique, comme un phénol, un cyclopentadiène (*Progress in the Science and Technology of the Rare Earths, publié par Leroy Eyring et écrit par F. Gaume-Mahn, page 296*), ou une pyridine.
- [0483] d) Le composé de terres rares peut comporter un ou plusieurs ligand(s) formant une liaison de coordination et un ou plusieurs ligand(s) formant une liaison ionique. Ainsi, le composé de terre rare peut être le dihydroxyacétate d'yttrium $Y((OH)_2\text{acétate})$ (*Synthesis and Properties of Yttrium Hydroxyacetate Sols de S. S. Balabanov, E. M. Gavrilchuk, and D. A. Permin, Inorganic Materials, 2012, Vol. 48, No. 5, pp. 500–503*),
- [0484] e) Le composé de terres rares peut être un sel mixte dont un des cations M''' représente un cation différent de cation de terres rares, comme par exemple, un alcalin ou un alcalinoterreux ou un cation organique cationique notamment amine quaternaire (ou ammonium) par exemple mono/bi/tri/tétra(C_1-C_4)alkylammonium, ou mono/bi(C_1-C_4)alkyl imidazolium, (C_1-C_4)alkylpyridinium, plus particulièrement le composé de terres rares de sel mixte est le $Li, Ce(SO_4)_2$.
- [0485] Souvent très hygroscopiques, les composés appartenant au groupe des terres rares peuvent se trouver sous forme d'hydrates, comme par exemple $CeCl_3 \cdot 7H_2O$; $YCl_3 \cdot 6H_2O$; $LaCl_3 \cdot 7H_2O$, $Ce(\text{acétonate})_3 \cdot xH_2O$.
- [0486] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le ou les composés appartenant au groupe des terres rares sont choisis parmi les sels d'acides organiques tels que les citrates, les lactates, les glycolates, les gluconates, les acétates, les propionates, les fumarates, les oxalates, les tartrates, les mesylates et les méthosulfates, notamment les gluconates, leurs hydrates et leurs mélanges.
- [0487] Selon un mode de réalisation préféré, le ou les sel(s) de métal appartenant au groupe

des terres rares sont inorganiques.

- [0488] De préférence, le ou les sel(s) inorganique(s) de métal appartenant au groupe des terres rares sont choisis parmi les halogénures tels que les chlorures, les fluorures, les iodures et les bromures, les carbonates, les sulfates, les phosphates, les nitrates, les perchlorates, leurs hydrates, et leurs mélanges.
- [0489] Plus préférentiellement, le ou les sel(s) inorganique(s) de métal appartenant au groupe des terres rares sont choisis parmi les halogénures tels que les chlorures, les fluorures, les iodures et les bromures, les nitrates, leurs hydrates, et leurs mélanges.
- [0490] Encore plus préférentiellement, le ou les sel(s) inorganique(s) de métal appartenant au groupe des terres rares sont choisis parmi les chlorures, les nitrates, leurs hydrates et leurs mélanges.
- [0491] Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, le ou les composés appartenant au groupe des terres rares sont choisis parmi $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, CeCl_3 , YCl_3 , LaCl_3 et leurs mélanges.
- [0492] Selon un mode de réalisation encore plus préféré, le ou le ou les composés appartenant au groupe des terres rares sont choisis parmi CeCl_3 , YCl_3 et leurs mélanges.
- [0493] Selon un mode de réalisation préféré, l'agent réticulant iii) est choisi parmi les composés A) (poly)aminés, B) (poly)thiolés, C) (poly)acrylates, et de préférence parmi les composés A) (poly)aminés et B) (poly)thiolés, et plus préférentiellement parmi les composés A) (poly)aminés.
- [0494] En particulier, lesdits composés (poly)aminés A) sont choisis parmi a) les chitosanes, tels que la poly(D-Glucosamine), b) les polyéthers diamines, particulièrement les polyéthylèneglycol α , ω -diamine (à fonction amine en bout de chaîne), c) les polyéthers triamines, tels que Polyetheramine (ou jeffamine), d) les aminoalcoxysilanes, tels que l'APTES, et e) les polydialkylsiloxanes comprenant des groupes amines primaires en bout de chaîne ou sur des chaînes latérales, particulièrement les polydiméthylsiloxanes comprenant des groupes amines primaires, telles que la poly(diméthoxysiloxane) terminée par bis(3-aminopropyl) (PDMS-diNH₂) et les amodiméthicones comprenant des groupes amines sur des chaînes latérales telles que la bis-cetearyl amodiméthicone, notamment celle commercialisée par Momentive Performance Materials.
- [0495] Selon un mode de réalisation préféré, lesdits composés (poly)aminés A) sont choisis parmi a) les chitosanes, tels que la poly(D-Glucosamine), c) les polyéthers triamines, tels que Polyetheramine (ou jeffamine), et e) les polydialkylsiloxanes comprenant des groupes amines primaires en bout de chaîne ou sur des chaînes latérales, particulièrement les polydiméthylsiloxanes comprenant des groupes amines primaires, telles que la poly(diméthoxysiloxane) terminée par bis(3-aminopropyl) (PDMS-diNH₂) et les amodiméthicones comprenant des groupes amines sur des chaînes latérales telles que la bis-cetearyl amodiméthicone, notamment celle commercialisée par Momentive Per-

formance Materials.

- [0496] En particulier, lesdits composés (poly)thiolés B) sont choisis parmi les a) polydialkylsiloxanes à fonctions thiols, et b) les alcoxysilanes à fonctions thiols, particulièrement sont choisis parmi les a) polydialkylsiloxanes à fonctions thiols préférentiellement les polydiméthylsiloxanes comprenant des groupes thiols sur la chaîne latérale (tel que mercaptopropyle) notamment ceux de formule (XIII).
- [0497] En particulier, lesdits composés (poly)acrylate C) sont choisis parmi ceux de formule (XIV) notamment le triméthylolpropane triacrylate, et ceux de formule (XV), notamment les copolymères de diméthylsiloxane et d'acryloxypropyl)méthylsiloxane, de préférence le triméthylolpropane triacrylate.
- [0498] Selon un mode de réalisation préféré, le ou les agent(s) réticulant(s) iii) est(sont) choisi(s) parmi :
- [0499] A) les composés (poly)aminés choisis parmi :
- [0500] ia) les chitosanes tels que la poly(D-Glucosamine),
- [0501] ib) les polydialkylsiloxanes comprenant des groupes amines primaires en bout de chaîne ou sur des chaînes latérales, en particulier les polydiméthylsiloxanes comprenant des groupes amines primaires, plus particulièrement la poly(diméthoxysiloxane) terminée par bis(3-aminopropyl) (PDMS-diNH₂) et les amodiméthicones comprenant des groupes amines sur des chaînes latérales, plus particulièrement la bis-cetearyl amodiméthicone ;
- [0502] B) les composés (poly)thiolés choisis parmi :
- [0503] iia) les polydialkylsiloxanes à fonctions thiols, et
- [0504] iib) les alcoxysilanes à fonctions thiols,
- [0505] et en particulier choisis parmi les composés iia) polydialkylsiloxanes à fonctions thiols, de préférence parmi les polydiméthylsiloxanes comprenant des groupes thiols sur la chaîne latérale, en particulier le mercaptopropyle, et plus particulièrement choisis parmi les composés de formule (XIII) :
- [0506] $R^a-Si(R^b)(R^d)-O-[Si(R^a)(R^b)-O]_m-[Si(R^b)(ALK_1-SH)-O]_n-Si(R^b)(R^d)-R^a$ (XIII)
- [0507] formule (XIII) dans laquelle :
- [0508] - R^a et R^b, identiques ou différents, de préférence identiques, représentent un groupe (C₁-C₄)alkyle, en particulier méthyle, un groupe (C₁-C₄)alkoxy, en particulier méthoxy, un groupe aryle, en particulier phényle, un groupe aryloxy, en particulier phénoxy, un groupe aryl(C₁-C₄)alkyle, en particulier benzyle, ou un groupe aryl(C₁-C₄)alkoxy, en particulier benzoxy, et de préférence un groupe (C₁-C₄)alkyle, plus préférentiellement méthyle,
- [0509] - R^d représente un groupe (C₁-C₄)alkyle, en particulier méthyle, un groupe (C₁-C₄)alkoxy, en particulier méthoxy, un groupe aryle, en particulier phényle, un groupe aryloxy, en particulier phénoxy, un groupe aryl(C₁-C₄)alkyle, en particulier benzyle, un

- groupe aryl(C₁-C₄)alkoxy, en particulier benzoxy, ou un groupe (C₁-C₆)alkyle substitué par un groupe (C₁-C₄)alkylamino, amino, ou thiol, et de préférence un groupe (C₁-C₄)alkyle, plus préférentiellement méthyle,
- [0510] et de préférence R^a, R^b, et R^d, sont identiques et représentent un groupe (C₁-C₆)alkyle, plus préférentiellement méthyle,
- [0511] - ALK₁ représente une chaîne hydrocarbonée divalente comprenant de 1 à 100 atomes de carbone, saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée, éventuellement cyclique, éventuellement interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes, tels que oxygène, soufre ou azote, en particulier oxygène, un groupe (thio)carbonyle C(X) avec X représentant O ou S, ou leurs associations, en particulier -O-, -O-C(O)- ou -C(O)-O-, de préférence ALK₁ représente un groupe (C₁-C₆)alkylène, plus préférentiellement (C₁-C₄)alkylène, encore plus préférentiellement propylène,
- [0512] - n et m, identiques ou différents, représentent un entier supérieur à 2, et en particulier les valeurs de m et n sont telles que le poids moléculaire moyen en poids dudit polyorganosiloxane est compris entre 1000 et 55000 g.mol⁻¹; et
- [0513] C) les composés (poly)acrylate de formule (XIV) :
- [0514] L[-Y-C(O)-C(R^e)=CH₂]_q (XIV)
- [0515] formule (XIV) dans laquelle :
- [0516] - q représente un nombre entier supérieur ou égal à 2, en particulier n est compris inclusivement entre 2 et 10, et de préférence entre 2 et 5,
- [0517] - L désigne un groupe multivalent au moins divalent, en particulier comprenant entre 1 et 500 atomes de carbone et/ou de silicium, plus particulièrement entre 2 et 40 atomes de carbone et/ou de silicium, encore plus particulièrement entre 3 et 30 atomes de carbone et/ou de silicium, de préférence entre 6 et 20 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ou (hétéro)cyclique, saturé ou insaturé ; L étant éventuellement interrompu et/ou terminé par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes choisis parmi O, S, N, Si, C(X), et leurs associations, en particulier -O-, -O-C(X)-, -N(R)-C(X)-, -Si(R_c)(R_d)-O- avec R représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₆)alkyle, en particulier méthyle ; et/ou L étant éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi : -N(R_a)R_b, et -(X')_a-C(X)-(X'')_b-R_a, avec X, X' et X'', identiques ou différents, représentant un atome d'oxygène, de soufre, ou un groupe N(R_b), a et b valant 0 ou 1, de préférence la somme de a et b valant 1, R_a et R_b, identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène, un groupe (C₁-C₆)alkyle, ou un groupe aryl(C₁-C₄)alkyle, en particulier benzyle, de préférence R_a et R_b représentent un atome d'hydrogène, et R_c et R_d, identiques ou différents, représentent un groupe (C₁-C₆)alkyle, aryl(C₁-C₄)alkyle ou (C₁-C₆)alcoxy,
- [0518] - R^e représente un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₄)alkyle, en particulier méthyle, de préférence R^e représente un atome d'hydrogène, et

- [0519] - Y représente un atome d'oxygène ou un groupe amino -N(H)-, de préférence un atome d'oxygène,
- [0520] de préférence Y est un atome d'oxygène et R^e est un atome d'hydrogène, de préférence L représente une chaîne hydrocarbonée di ou trivalente, de préférence trivalente, comprenant de 1 à 8 atomes de carbone, q vaut 2 ou 3, de préférence 3, et
- [0521] plus préférentiellement les composés de formule (XIV) sont le triméthylolpropane triacrylate.

Actifs Cosmétiques iv)

- [0522] Selon un mode de réalisation particulier, le procédé de l'invention comprend en outre l'application de iv) au moins un actif cosmétique, sur les fibres kératiniques, de préférence les cheveux.
- [0523] Plus particulièrement, dans le procédé de traitement selon l'invention, au moins une des compositions « C1 », « C'1 », « C2 », « C3 », « C'3 », « C4 » ou « C5 » mise en œuvre comprend un ou plusieurs actifs cosmétiques.
- [0524] En particulier, le ou les actifs cosmétiques iv) est(sont) choisi(s) parmi :
- [0525] a) les matières colorantes (ou agents colorants), en particulier choisies parmi les pigments, les colorants directs et leurs mélanges,
- [0526] b) les actifs de soin des fibres kératiniques,
- [0527] c) les filtres UV, et
- [0528] d) leurs mélanges.
- [0529] Selon un mode de réalisation particulier, l'au moins un agent cosmétique est choisi parmi les matières colorantes, de préférence choisies parmi les pigments, les colorants directs et leurs mélanges, plus préférentiellement les pigments.
- [0530] Bien entendu, l'homme du métier veillera à choisir cet ou ces éventuels actifs cosmétiques, et/ou leur quantité, de manière telle que les propriétés avantageuses de la composition correspondante selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

Matières colorantes

- [0531] Selon un mode de réalisation particulier, le procédé de l'invention met en œuvre une ou plusieurs matières colorantes.
- [0532] Plus particulièrement, dans le procédé de l'invention, au moins une des compositions « C1 », « C'1 », « C2 », « C3 », « C'3 », « C4 » ou « C5 » mise en œuvre, comprend au moins une matière colorante, particulière ou non, hydrosoluble ou non, et de préférence à raison d'au moins 0,01 % en poids, par rapport au poids total de la composition considérée.
- [0533] Pour des raisons évidentes, cette quantité est susceptible de varier significativement au regard de l'intensité de l'effet coloriel recherchée et de l'intensité colorielle

procurés par les matières colorantes considérées et son ajustement relève clairement des compétences de l'homme de l'art.

- [0534] De préférence, au moins une des compositions « C1 », « C'1 », « C2 », « C3 », « C'3 », « C4 » ou « C5 » comprend au moins une matière colorante choisie parmi les pigments, les colorants directs anioniques, cationiques, zwitterioniques, neutres, non fluorescents ou fluorescents, de préférence différents de la rhodamine B, plus particulièrement différents des colorants fluorescents, et leurs mélanges, plus préférentiellement les pigments.
- [0535] Plus préférentiellement, le ou les pigments de l'invention sont choisis parmi le noir de carbone, les oxydes de fer, en particulier jaunes, rouges et noirs et les micas enrobés d'oxyde de fer, les pigments triarylméthane, en particulier bleus et violets, en particulier le BLUE 1 LAKE, les pigments azoïques, en particulier rouges, plus particulièrement le D&C RED 7, le sel de métal alcalin de rouge de lithol, en particulier le sel de calcium du rouge de lithol B, et encore plus préférentiellement parmi les oxydes de fer rouge, les oxydes de fer jaune et les pigments azoïques, en particulier rouges, plus particulièrement le D&C RED 7.

Pigments

- [0536] Par « *pigment* », au sens de l'invention, on entend tout composé apte à apporter de la couleur aux matières kératiniques. Ces composés ont une solubilité dans l'eau à 25 °C et à pression atmosphérique (760 mmHg) inférieure à 0,05 % en poids, et de préférence inférieure à 0,01 % en poids.
- [0537] A titre de pigments convenant à l'invention peuvent notamment être cités 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.
- [0538] Ces pigments peuvent être synthétiques ou naturels.
- [0539] Ces pigments peuvent se présenter sous forme de poudre ou de pâte pigmentaire.
- [0540] Ils peuvent être enrobés ou non enrobés.
- [0541] Ces 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.
- [0542] Un pigment convenant à l'invention peut être choisi parmi les pigment minéraux.
- [0543] 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 le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome, le bleu ferrique et les oxydes ou dioxydes de titane, de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de zinc, de fer ou de chrome.
- [0544] Il peut également s'agir d'un pigment ayant une structure qui peut être par exemple

de type séricite/oxyde de fer brun/dioxyde de titane/silice. Un tel pigment est commercialisé par exemple sous la référence Coverleaf NS ou JS par la société Chemicals And Catalysts et présente un rapport de contraste voisin de 30. Il peut encore s'agir de pigments ayant une structure qui peut être, par exemple, de type microsphères de silice contenant de l'oxyde de fer. Un exemple de pigment présentant cette structure est celui commercialisé par la société Miyoshi sous la référence PC Ball PC-LL-100 P, ce pigment étant constitué de microsphères de silice contenant de l'oxyde de fer jaune.

- [0545] De manière avantageuse, les pigments peuvent être des oxydes de fer et/ou les dioxydes de titane.
- [0546] Un pigment convenant à l'invention peut être choisi parmi les pigments organiques.
- [0547] Par « *pigment organique* », on entend tout pigment qui répond à la définition de l'encyclopédie Ullmann dans le chapitre pigment organique. On peut citer, parmi les pigments organiques utiles dans la présente invention, 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 et 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, les pigments bleus codifiés dans le Color Index sous les références CI 42090, 69800, 69825, 74100, 74160, les pigments jaunes codifiés dans le Color Index sous les références CI 11680, 11710, 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 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.
- [0548] 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 : JAUNE COSMENYL IOG : Pigment YELLOW 3 (CI 11710) ; JAUNE COSMENYL G : Pigment YELLOW 1 (CI 11680) ; ORANGE COSMENYL GR : Pigment ORANGE 43 (CI 71105) ; ROUGE COSMENYL R : Pigment RED 4 (CI 12085) ; CARMIN COSMENYL FB : Pigment RED 5 (CI 12490) ; VIOLET COSMENYL RL : Pigment VIOLET 23 (CI 51319) ; BLEU COSMENYL A2R : Pigment BLUE 15.1 (CI 74160) ; VERT COSMENYL GG : Pigment GREEN 7 (CI 74260) ; NOIR COSMENYL R : Pigment BLACK 7 (CI 77266).
- [0549] Les pigments conformes à l'invention peuvent aussi être sous forme de pigments

composites tels que 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.

[0550] Le pigment organique peut aussi être une laque.

[0551] Par « *laque* », on entend les colorants adsorbés sur des particules insolubles, l'ensemble ainsi obtenu restant insoluble lors de l'utilisation.

[0552] 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 adsorbés sur les substrats organiques, 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), FDC Red 4, D & C Red 6, D & C Red 22, D & C Red 28, D & C Red 30, D & C Orange 4, D & C Yellow 8, D & C Green 5, D & C Red 17, D & C Green 6, D & C Yellow 11, D & C Violet 2, le rouge Soudan, les carotènes (le b-carotène, le lycopène), les xanthophylles (capsanthine, capsorubine, lutéine), l'huile de palme, le brun Soudan, le jaune quinquoline, le rocou, le curcumin, la bétanine (betterave), le carmin, la chlorophylline cuivrée, le bleu de méthylène, les anthocyanines (enocianine, carotte noire, hibiscus, sureau), le caramel, la riboflavine, le jus de betterave et le caramel.

[0553] A titre d'exemples de laques, on peut citer le produit connu sous la dénomination suivante : D & C Red 7 (CI 15 850 :1).

[0554] Le pigment peut aussi être un pigment à effets spéciaux.

[0555] 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.

[0556] 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 nacrés, les pigments interférentiels ou les paillettes.

[0557] 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 .

- [0558] Les pigments peuvent être dispersés dans la composition grâce à un agent dispersant.
- [0559] 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 750 g/mole tel que celui vendu sous le nom de Solsperse 21 000 par la société Avecia, le 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. Les pigments utilisés dans la composition peuvent être traités en surface par un agent organique. Selon un mode de réalisation particulier, le ou les agents dispersants sont de type amino-silicone, différents des alcoxysilanes précédemment décrits et sont cationiques. De préférence, le ou les pigment(s) est(sont) choisi(s) parmi les pigments minéraux, mixtes minéraux-organiques ou organiques.
- [0560] Selon un mode de réalisation particulier, le ou les pigments selon l'invention sont des pigments organiques, préférentiellement des pigments organiques traités en surface par un agent organique choisi parmi les composés siliconés.
- [0561] Selon un autre mode de réalisation de l'invention, le ou les pigments selon l'invention sont des pigments minéraux.

Colorants Directs

- [0562] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, l'actif cosmétique est une matière colorante choisie parmi un ou plusieurs colorant(s) direct(s).
- [0563] 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. Ils peuvent être ioniques ou non ioniques, de préférence cationiques ou non ioniques.
- [0564] Parmi les colorants directs convenant à l'invention, on peut citer 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 phta-

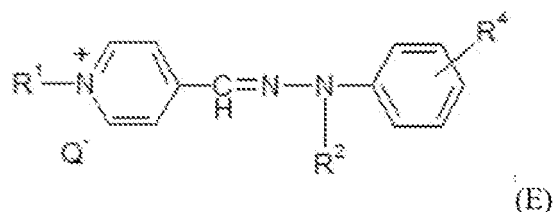
locyanine et les colorants directs naturels, seuls ou sous forme de mélanges.

- [0565] Les colorants directs sont de préférence des colorants directs cationiques. On peut mentionner les colorants cationiques hydrazono de formules (A) et (B) ci-dessous et les colorants cationiques azo de formules (C) et (D) ci-dessous :
- [0566] $\text{Hét}^+-\text{C}(\text{Ra})=\text{N}-\text{N}(\text{Rb})-\text{Ar}$, Q^- (A)
- [0567] $\text{Hét}^+-\text{N}(\text{Ra})-\text{N}=\text{C}(\text{Rb})-\text{Ar}$, Q^- (B)
- [0568] $\text{Hét}^+-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}$, Q^- (C)
- [0569] $\text{Ar}^+-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}''$, Q^- (D)
- [0570] formules (A) à (D) dans lesquelles :
- [0571] - 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 ;
- [0572] - Ar^+ représente un radical aryle, tel que phényle ou naphthyle, à charge cationique exocyclique préférentiellement ammonium particulièrement tri (C_1-C_8) alkyl-ammonium tel que triméthylammonium ;
- [0573] - Ar représente un groupement aryle, notamment phényle, éventuellement substitué, préférentiellement par un ou plusieurs groupement électrodonneurs 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, aryl (C_1-C_8) alkylamino, et N- (C_1-C_8) alkyl-N-aryl (C_1-C_8) alkylamino éventuellement substitué ou alors Ar représente un groupement julolidine ;
- [0574] - 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 ;
- [0575] - 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 ;
- [0576] 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 ;
- [0577] - Q^- représente un contre-ion anionique organique ou minéral tel qu'un halogénure ou un alkylsulfate.
- [0578] En particulier, on peut citer les colorants directs à charge cationiques endocycliques azoïques et hydrazono de formule (A) à (D) tels que définis précédemment.
- [0579] Plus particulièrement, les colorants directs cationiques à charge cationiques endocycliques décrits dans les demandes de brevets WO 95/15144, WO 95/01772 et EP-

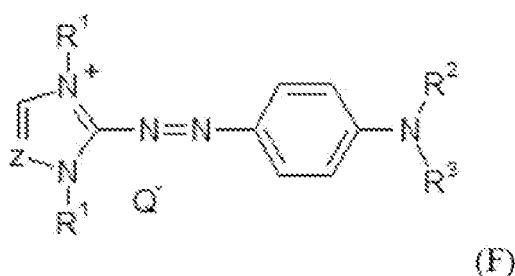
714954.

[0580] De préférence, les colorants directs sont choisis parmi les composés de formules (E) et (F) suivantes :

[0581] [Chem.9]



[0582] [Chem.10]



[0583] formule (E) ou (F) dans lesquelles :

[0584] - R¹ représente un groupement (C₁-C₄)alkyle tel que méthyle ;

[0585] - R² et R³, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement (C₁-C₄)alkyle tel que méthyle ;

[0586] - R⁴ représente un atome d'hydrogène ou un groupement électrodonneur tels que (C₁ - C₈)alkyle éventuellement substitué, (C₁-C₈)alcoxy éventuellement substitué, (di)(C₁-C₈)(alkyl)amino éventuellement substitué sur le ou les groupements alkyle par un groupement hydroxyle ; particulièrement R⁴ est un atome d'hydrogène ;

[0587] - Z représente un groupe CH ou un atome d'azote, préférentiellement CH ;

[0588] - Q⁻ est un contre ion anionique tel que défini précédemment, particulièrement halogénure tel que chlorure ou un alkylsulfate tel que méthylsulfate ou métytyle.

[0589] En particulier, les colorants de formule (E) et (F) 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 métytyle. 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.

[0590] Par « *colorants directs anioniques* », on entend tout colorant direct comportant dans sa structure au moins un substituant CO₂R' ou SO₃R' avec R' désignant un atome d'hydrogène ou un cation provenant d'un métal ou d'une amine, ou un ion ammonium.

- [0591] Les colorants directs 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, les colorants anthraquinoniques acides, les indigoïdes et les colorants naturels acides.
- [0592] 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.
- [0593] De préférence, les colorants directs sont choisis parmi les colorants directs anioniques.
- [0594] Les matières colorantes, de préférence les pigments, peuvent être présents dans des concentrations allant de 0,01 % à 30 % en poids, de préférence de 0,02 % à 20 % en poids, plus particulièrement de 0,05 % à 15 % en poids, par rapport au poids total de la composition qui les contient.
- [0595] Le ou les colorants directs peuvent être présents dans des concentrations 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 qui les contient.
- [0596] De préférence, le ou les actifs cosmétiques, en particulier le ou les matières colorantes, et plus particulièrement le ou les pigments sont introduits dans au moins une des compositions « C1 », « C1' », « C2 », « C3 », « C'3 », « C4 » ou « C5 ».

Actifs de soin capillaire

- [0597] Selon un mode de réalisation particulier, le procédé de l'invention met en œuvre un ou plusieurs actifs de soin capillaire.
- [0598] Plus particulièrement, dans le procédé de l'invention, selon un mode de réalisation, au moins une des compositions « C1 », « C'1 », « C2 », « C3 », « C'3 », « C4 » ou « C5 » mise en œuvre comprend un ou plusieurs actifs de soin capillaire, et de préférence à raison d'au moins 0,01 % en poids, par rapport au poids total de la composition considérée. En particulier, l'actif de soin peut-être au moins un actif hydrophile et/ou un actif lipophile, et de préférence un actif de soin hydrophile.
- [0599] On entend par « *actif hydrophile* », un actif hydrosoluble ou hydrodispersible capable de former des liaisons hydrogènes.
- [0600] Le ou les actif(s) cosmétique(s) de soin capillaire peut (peuvent) notamment être choisi(s) parmi les actifs ayant une action sur la fonction barrière, les actifs anti-oxydants, les actifs hydratants, les actifs régulateurs de sébum, les actifs destinés à lutter contre les effets de la pollution, les actifs antimicrobiens ou bactéricides, les parfums, les vitamines et leurs dérivés, notamment leurs esters, en particulier le to-

cophérol (vitamine E) et ses esters (comme l'acétate de tocophérol),) leurs mélanges.

- [0601] Le ou les actif(s) de soin peuvent en particulier être présents, dans la composition le ou les contenant, en une teneur allant de 0,01 % à 30 % en poids, par rapport au poids de la composition, et de préférence de 0,02 % à 25 % en poids.

Filtres UV

- [0602] Selon un mode de réalisation du procédé de l'invention, au moins une des compositions « C1 », « C'1 », « C2 », « C3 », « C'3 », « C4 » ou « C5 » mise en œuvre comprend à titre d'actif cosmétique, au moins un filtre UV.
- [0603] Le ou les filtres UV est un filtre UV usuellement utilisé en cosmétique.
- [0604] Il peut être choisi dans la liste positive contenue dans l'Annexe VI du Règlement (CE) N°1223/2009, qui précise la liste des filtres UV autorisés en cosmétique.
- [0605] Les filtres UV convenant à l'invention peuvent être de différentes natures.
- [0606] Ils peuvent être organiques lipophiles, hydrophiles ou insolubles.
- [0607] Par « *filtre UV lipophile* », on entend tout filtre cosmétique ou dermatologique susceptible d'être complètement dissous à l'état moléculaire dans une phase grasse liquide ou bien d'être solubilisé sous forme colloïdale (par exemple sous forme micellaire) dans une phase grasse liquide.
- [0608] Par « *filtre UV hydrophile* », on entend tout filtre cosmétique ou dermatologique susceptible d'être complètement dissous à l'état moléculaire dans une phase aqueuse liquide ou bien d'être solubilisé sous forme colloïdale (par exemple sous forme micellaire) dans une phase aqueuse liquide.
- [0609] Par « *filtre UV insoluble* », on entend tout filtre cosmétique ou dermatologique qui n'est ni défini comme filtre UV lipophile ni comme filtre UV hydrophile, et qui se présente sous forme de particules en phase aqueuse ou grasse liquide. Les filtres UV de la composition selon l'invention peuvent apporter une photoprotection UVA et/ou UVB.
- [0610] Selon un mode de réalisation préféré, les compositions, de préférence cosmétique, peuvent comprendre au moins un filtre UV organique et/ou minéral (filtres de rayonnements UV de la lumière solaire).
- [0611] En particulier, le ou les filtres UV sont choisis parmi les dérivés de bis-résorcinyl triazine, les dérivés du dibenzoylméthane, les dérivés du benzylidène camphre, et leurs mélanges. Les filtres UV organiques peuvent également être choisis parmi les anthraniliques ; les dérivés cinnamiques ; les dérivés salicyliques ; les dérivés de la benzophénone ; les dérivés de phényl benzotriazole ; les dérivés de benzalmalonate, notamment ceux cités dans le brevet US 5 624 663 ; les dérivés de phényl benzimidazole ; les imidazolines ; les dérivés de 4,4-diarylbutadiènes ; les dérivés bis-benzoazole, tels que décrits dans les brevets EP 6 693 23 et US 2 463 264 ; les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque (PABA) ; les dérivés de méthylène bis-

(hydroxyphényl benzotriazole), tels que décrits dans les demandes US 5 237 071, US 5 166 355, GB 2303549, DE 197 26 184 et EP 893 119 ; les dérivés de benzoxazole, tels que décrits dans les demandes de brevet EP 0 832 642, EP 1 027 883, EP 1 300 137 et DE 10162844 ; les polymères filtres et silicones filtres tels que ceux décrits notamment dans la demande WO 93/04665 ; les dimères dérivés d' α -alkylstyrène tels que ceux décrits dans la demande de brevet DE 19855649 ; les 4,4-diarylbutadiènes tels que décrits dans les demandes EP 0 967 200, DE 19746654, DE 19755649, EP 1 008 586, EP 1 133 980 et EP 133 981 ; les dérivés de mérocyanines autres tels que ceux décrits dans les demandes WO 04006878, WO 05058269 et WO 06032741 et leurs mélanges.

- [0612] Selon un mode de réalisation particulier, la concentration des filtres UV organiques dans les compositions varie de 1 % à 50 % en poids, de préférence de 1 % à 40 % en poids, et encore par exemple va de 5 % à 35 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0613] Le ou les filtres UV peuvent être des UV minéraux qui sont en général des pigments. Les pigments peuvent être enrobés ou non enrobés.
- [0614] Ainsi, les filtres UV minéraux peuvent être choisis parmi les pigments enrobés ou non, et en particulier parmi les pigments d'oxydes de titane enrobés, les oxydes de titane traités avec une silicone, les pigments d'oxyde de titane non enrobés, les pigments d'oxyde de zinc non enrobés, les pigments d'oxyde de zinc enrobés, les pigments d'oxyde de cérium non enrobés, les pigments d'oxyde de fer non enrobés, les pigments d'oxyde de fer enrobés, et leurs mélanges.
- [0615] Selon un mode de réalisation particulier, les compositions « C1 » à « C5 » sont dénuées de filtres UV minéraux.
- [0616] Selon un mode de réalisation particulier, la quantité du ou des filtres UV minéral, présents dans les compositions « C1 », « C'1 », « C2 », « C3 », « C'3 », « C4 » ou « C5 », peut aller de 0,01 % à 20 % en poids, par rapport au poids total de la composition qui les contiennent. Elle va par exemple de 1 % à 15 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0617] Selon un mode de réalisation particulier, au moins une des compositions « C1 » à « C5 » comprend en outre un ou plusieurs filtres UV organiques et un ou plusieurs filtres UV minéraux.
- [0618] Selon un mode de réalisation particulier, les compositions comprennent une association de filtres UV telle que décrite dans le brevet FR 2 977 490, la demande WO 2013/004777 ou la demande US 2014/0134120.
- [0619] De préférence, le procédé de traitement des fibres kératiniques, de préférence les cheveux, et les compositions « C1 », « C'1 », « C2 », « C3 », « C'3 », « C4 » ou « C5 » mettent en œuvre ou comprennent une ou plusieurs matières colorantes choisies parmi les pigments, les colorants directs et leurs mélanges, de préférence les pigments ;

plus préférentiellement le ou les pigments de l'invention sont choisis parmi le noir de carbone, les oxydes de fer notamment jaunes, rouges et noir et les micas enrobés d'oxyde de fer, les pigments triarylméthane notamment bleu et violets tel que le BLUE 1 LAKE, les pigments azoïques notamment rouges tels que le D&C RED 7 sel de métal alcalin de rouge de lithol tel que le sel de calcium du rouge de lithol B, encore plus préférentiellement les oxydes de fer rouge, oxydes de fer jaune et les pigments azoïques notamment rouges tels que le D&C RED 7.

Phase grasse – Corps gras

[0620] Selon un mode de réalisation particulier, le procédé de l'invention met en œuvre en outre v) un ou plusieurs corps gras, en particulier une ou plusieurs huiles, de préférence volatiles.

[0621] En particulier, au moins une des compositions « C1 », « C'1 », « C2 », « C3 », « C'3 », « C4 » ou « C5 », en particulier au moins la composition « C4 », mises en œuvre dans le procédé de l'invention contient une phase grasse.

[0622] En particulier, au moins une des compositions « C1 », « C'1 », « C2 », « C3 », « C'3 », « C4 » ou « C5 », en particulier au moins la composition « C4 », mises en œuvre dans le procédé de l'invention comprend un ou plusieurs corps gras, en particulier une ou plusieurs huiles, de préférence volatiles.

[0623] Par « *huile* », on entend un corps gras liquide à température ambiante (20 °C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg).

[0624] Par « *huile hydrocarbonée* », on entend une huile formée essentiellement, voire constituée, d'atomes de carbone et d'hydrogène, et éventuellement d'atomes d'oxygène, d'azote, et ne contenant pas d'atome de silicium ou de fluor. Elle peut contenir des groupes alcool, ester, éther, acide carboxylique, amine et/ou amide.

[0625] Selon un mode de réalisation de l'invention, la ou les huile(s) v) est(sont) choisie(s) parmi les huiles volatiles, en particulier :

[0626] - les huiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone, en particulier les alcanes ramifiés en C₈-C₁₆, en particulier les isoalcanes, plus particulièrement les isoalcanes (appelées aussi isoparaffines), de préférence les C₁₃-C₁₆ Isoparaffin, l'isododécane, l'isodécane, l'isohexadécane, par exemple les huiles vendues sous les noms commerciaux d'Isopars ou de Permetyls, seuls ou en mélanges, de préférence l'isododécane (encore appelé 2,2,4,4,6-pentaméthylheptane), les alcanes linéaires, en particulier en C₁₁-C₁₆, seuls ou en mélanges, en particulier l'hexane, le décane, l'undécane, le tridécane, les isoparaffines en particulier le n-dodécane (C₁₂) et le n-tétradécane (C₁₄), le mélange undécane-tridécane, les mélanges de n-undécane (C₁₁) et de n-tridécane (C₁₃), et leurs mélanges ainsi que les mélanges de n-undécane (C₁₁) et de n-tridécane (C₁₃), et les alcanes cycliques, non aromatiques, en C₅-C₁₂ volatiles ;

[0627] - les esters à chaîne courte ayant de 3 à 8 atomes de carbone au total, en particulier

- l'acétate d'éthyle, l'acétate de méthyle, l'acétate de propyle, l'acétate de n-butyle ;
- [0628] - les huiles hydrocarbonées carbonate de structure $R'_1-O-C(O)-O-R'_2$ dans laquelle R'_1 et R'_2 désignent indépendamment un groupe alkyle en C_4-C_8 linéaire, ramifié ou cyclique, de préférence un groupe alkyle en C_4-C_8 , avantageusement, plus préférentiellement choisies parmi le dibutylcarbonate ou le dipentylcarbonate ;
- [0629] - les huiles éthers de formule R_1-O-R_2 , dans laquelle R_1 et R_2 désignent, indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkyle en C_4-C_8 linéaire, ramifié ou cyclique, de préférence un groupe alkyle en C_4-C_8 ;
- [0630] - les huiles siliconées, en particulier comprenant de 2 à 7 atomes de silicium, et comportant, éventuellement, des groupes alkyle ou alcoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone, en particulier les diméthicones de viscosité 5 et 6 cSt, la cyclopentadiméthylsiloxane, la dodécaméthylpentasiloxane, la cyclohexadiméthylsiloxane, l'octaméthyl cyclotétrasiloxane, le décaméthyl cyclopentasiloxane, le dodécaméthyl cyclohexasiloxane, l'heptaméthyl hexyltrisiloxane, l'heptaméthyl octyl trisiloxane, l'hexaméthyl disiloxane, l'octaméthyl trisiloxane, le décaméthyl tétrasiloxane, le dodécaméthyl pentasiloxane, et leurs mélanges ;
- [0631] plus préférentiellement la ou les huiles volatiles v) sont choisies parmi les alcanes en C_8-C_{16} , en particulier ramifiés, de préférence l'isododécane.
- [0632] En particulier, au moins une des compositions « C1 », « C'1 », « C2 », « C3 », « C'3 », « C4 » ou « C5 » », en particulier au moins la composition « C4 », mises en œuvre dans le procédé selon l'invention comprend une ou plusieurs huiles non volatile(s), de préférence choisie(s) parmi :
- [0633] - les huiles fluorées non volatiles, en particulier choisies parmi les polyéthers fluorés, les huiles fluorosiliconées, les silicones fluorées ;
- [0634] - les huiles siliconées non volatiles, en particulier choisies parmi les silicones non volatiles de noms INCI suivants : diméthicone, diméthiconol, triméthyl pentaphenyl trisiloxane, tétraméthyl tétraphenyl trisiloxane, diphenyl diméthicone, triméthylsiloxylphenyl diméthicone, phenyltriméthicone, diphenylsiloxyl phenyl triméthicone, et leurs mélanges ;
- [0635] - les huiles non volatiles hydrocarbonées apolaires, en particulier choisies parmi les composés linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique : i) l'huile de paraffine, ii) le squalane, l'isoeicosane, iii) les mélanges d'hydrocarbures linéaires, saturés, plus particulièrement en $C_{15}-C_{28}$, en particulier les mélanges dont les noms INCI sont $(C_{15}-C_{19})$ alkane, $(C_{18}-C_{21})$ Alkane, $(C_{21}-C_{28})$ alkane, iv) les polybutènes, hydrogénés ou non ; v) les polyisobutènes, hydrogénés ou non, de préférence hydrogénés, vi) les polydécènes, hydrogénés ou non, , vii) les copolymères décène/butène, les copolymères butène/isobutène et viii) leurs mélanges ;
- [0636] - les huiles hydrocarbonées non volatiles polaires pouvant être choisies parmi :

- [0637] i) les alcools gras, saturés, insaturés, linéaires ou ramifiés, en C_{10} - C_{26} , de préférence les mono-alcools ; en particulier, les alcools en C_{10} - C_{26} sont des alcools gras, de préférence ramifiés lorsqu'ils comprennent au moins 16 atomes de carbone ; de préférence, l'alcool gras comprend de 10 à 24 atomes de carbone, et plus préférentiellement de 12 à 22 atomes de carbone, en particulier l'alcool laurique, isostéarylique, oléique, le 2-butyloctanol, le 2-undécyl pentadécanol, l'alcool 2-hexyldécylique, l'alcool isocétylique, l'octyldodécanol et leurs mélanges ;
- [0638] ii) les triglycérides constitués d'esters d'acides gras et de glycérol, en particulier dont les acides gras peuvent avoir des longueurs de chaînes variant de C_4 à C_{36} , et notamment de C_{18} à C_{36} , ces huiles pouvant être linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées ; à titre d'exemples, on peut notamment citer les triglycérides héptanoïques ou octanoïques, les triglycérides d'acides caprylique/caprique ; les huiles végétales comme les huiles de germe de blé, de tournesol, de pépins de raisin, de sésame, de maïs, de noyaux d'abricot, de ricin, de karité, d'avocat, d'olive, de soja, d'amande douce, de palme, de colza, de coton, de noisette, de macadamia, de jojoba, de luzerne, de pavot, de potimarron, de courge, de cassis, d'onagre, de millet, d'orge, de quinoa, de seigle, de carthame, de bancoulier, de passiflore, de rosier muscat, d'arachide, de coco, d'argan, de passiflore, de kaya ; la fraction liquide du beurre de karité, et la fraction liquide du beurre de cacao ; ainsi que leurs mélanges ;
- [0639] iii) les esters hydrocarbonés aliphatiques linéaires de formule $R-C(O)-OR'$ dans laquelle $R-C(O)-O-$ représente le reste d'acide carboxylique comportant de 2 à 40 atomes de carbone, et R' représente une chaîne hydrocarbonée contenant de 1 à 40 atomes de carbone, les esters hydrocarbonés aliphatiques d'alkylène glycol, en particulier l'éthylène glycol ou propylène glycol ; le nombre total d'atomes de carbone étant en particulier d'au moins 10 ; notamment choisis parmi l'isoamyl laurate, l'octanoate de céstéaryle, le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, le stéarate ou l'isostéarate d'isopropyle, le palmitate d'éthyle, le palmitate de 2-éthyl-hexyle, l'isostéarate d'isostéaryle, le stéarate d'octyle, l'heptanoate d'isostéaryle, les octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcools comme le dioctanoate de propylène glycol, l'octanoate de cétyle, l'octanoate de tridécyle, le palmitate d'éthyle 2-hexyle, le benzoate d'alkyle, le diheptanoate de polyéthylène glycol, le diéthyl 2-d'hexanoate de propylèneglycol et leurs mélanges, le laurate d'hexyle, les esters de l'acide néopentanoïque comme le néopentanoate d'isodécyle, le néopentanoate d'isotridécyle, le néopentanoate d'isostéaryle, le néopentanoate d'octyl-2-docécyle, les esters de l'acide isononanoïque, en particulier l'isononanoate d'isononyle, l'isononanoate d'isotridécyle, l'isononanoate d'octyle, l'érucate d'oléyle ; l'isopropyl sarcosinate de lauroyle, le sébaçate de diisopropyle, l'isocétyl stéarate, l'isodécyl néopentanoate, l'isostéaryl béhénate, le myristyl

myristate ;

- [0640] iv) les esters hydroxylés, en particulier le triisostéarate de polyglycérol-2 ;
- [0641] v) les esters aromatiques, en particulier le tridécyl trimellitate, le benzoate d'alcools en C₁₂-C₁₅, le 2-phényl éthyl ester de l'acide benzoïque, le butyl octyl salicylate ;
- [0642] vi) les esters d'acides gras linéaires ayant un nombre total de carbone allant de 35 à 70, en particulier le tétrapélargonate de pentaérythrityle ;
- [0643] vii) les esters d'alcool gras ou d'acides gras ramifiés en C₂₄-C₂₈, en particulier le citrate de triisoarachidyle, le tétraisononanoate de pentaérythrityle, le triisostéarate de glycéryle, le tri décyl-2-tétradécanoate de glycéryle, le tétraisostéarate de pentaérythrityle, le tétraisostéarate de polyglycéryle-2 ou le tétradécyl-2 tétradécanoate de pentaérythrityle ;
- [0644] viii) les polyesters obtenus par condensation de dimère et/ou trimère d'acide gras insaturé et de diol, en particulier de nom INCI dilinoleic acid / butanediol copolymer, dilinoleic acid / propanediol copolymer ; les polyesters obtenus par condensation de dimère d'acide gras et de dimer diol, en particulier le dimer dilinoleyl dimer dilinoleate ;
- [0645] ix) les éthers de synthèse ayant de 10 à 40 atomes de carbone, en particulier le dicaprylyl ether ;
- [0646] x) les carbonates de di-alkyle, les 2 chaînes alkyles pouvant être identiques ou différentes, en particulier le dicaprylyl carbonate ;
- [0647] xi) les copolymères de la vinylpyrrolidone, en particulier le copolymère vinylpyrrolidone/1-hexadecene ; et
- [0648] xii) leurs mélanges ;
- [0649] - les huiles carbonates non volatiles peuvent être choisies parmi les carbonates de formule R₈-O-C(O)-O-R₉, avec R₈ et R₉, identiques ou différents, représentant une chaîne alkyle en C₄ à C₁₂, et préférentiellement de C₆ à C₁₀, linéaire ou ramifiée ; les huiles carbonates peuvent être le dicaprylyl carbonate (ou dioctyle carbonate), le di(ethyl-2-hexyl) carbonate, le dipropylheptyle carbonate, le dibutyle carbonate ; le dineopentyl carbonate ; le dipentyl carbonate ; le di neoheptyl carbonate ; le di-heptyl carbonate ; le di-isononyl carbonate ; ou le di-nonyl carbonate ; et de préférence le dioctyle carbonate ;
- [0650] - les huiles appelées huile éther non volatiles de formule R₁-O-R₂ dans laquelle R₁ et R₂ désignent indépendamment un groupe alkyle en C₆-C₂₄ linéaire, ramifié ou cyclique, de préférence un groupe alkyle en C₆-C₁₈, et de manière préférée un groupe alkyle en C₈-C₁₂. Il peut être préférable que R₁ et R₂ soient identiques. Comme groupe alkyle linéaire, on peut citer un groupe hexyle, un groupe heptyle, un groupe octyle, un groupe nonyle, un groupe décyle, un groupe undodyle, un groupe dodécyle, un groupe tridécyle, un groupe tétradécyle, un groupe pentadécyle, un groupe hexadécyle, un

groupe heptadécyle, un groupe octadécyle, un groupe nonadécyle, un groupe éicosyle, un groupe béhényle, un groupe docosyle, un groupe tricosyle et un groupe tétracosyle. Comme groupe alkyle ramifié, on peut citer un groupe 1,1-diméthylpropyle, un groupe 3-méthylhexyle, un groupe 5-méthylhexyle, un groupe éthylhexyle, un groupe 2-éthylhexyle, un groupe 5-méthylloctyle, un groupe 1-éthylhexyle, un groupe 1-butylpentyle, un groupe 2-butylloctyle, un groupe isotridécyle, un groupe 2-pentylnonyle, un groupe 2-hexyldécyle, un groupe isostéaryle, un groupe 2-heptylundécyle, un groupe 2-octyldodécyle, un groupe 1,3-diméthylbutyle, un groupe 1- (1-méthyléthyle)-2-méthylpropyle, un groupe 1,1,3,3-tétraméthylbutyle, un groupe 3,5,5-triméthylhexyle, un groupe 1-(2-méthylpropyl)-3-méthylbutyle, un groupe 3,7-diméthylloctyle, et un groupe 2-(1,3,3-triméthylbutyl)-5,7,7-triméthylloctyle. Comme groupe alkyle cyclique, on peut citer un groupe cyclohexyle, un groupe 3-méthylcyclohexyle et un groupe 3,3,5-triméthylcyclohexyle, le dilauryléther, le diisostéaryléther, le dioctyléther, le nonylphényléther, le dodécyl diméthylbutyléther, le cétyle diméthylbutyléther, le cetyl isobutyl ether et leurs mélanges ;

- [0651] De préférence, la ou les huiles(s) non volatile(s) est(sont) choisie(s) parmi les polyisobutènes, hydrogénés ou non, de préférence hydrogénés, en particulier les composés non volatiles de la gamme Parléam® ; les mélanges de C₁₅-C₁₉ Alkane, et parmi les esters hydrocarbonés aliphatiques linéaires de formule R-C(O)-OR' dans laquelle R-C(O)-O représente un reste d'acide carboxylique comportant de 2 à 40 atomes de carbone, et R' représente une chaîne hydrocarbonée contenant de 1 à 40 atomes de carbone, tels que définis précédemment, en particulier l'isononanoate d'isononyle.
- [0652] Plus préférentiellement, le procédé de l'invention met en œuvre une ou plusieurs huiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone, et notamment les alcanes ramifiés en C₈-C₁₆, en particulier les iso-alcanes, de préférence les C₁₃-C₁₆ Isoparaffin, l'isododécane, l'isodécane, l'isohexadécane, seuls ou en mélanges, et plus préférentiellement l'isododécane.
- [0653] En particulier, la quantité en huile(s) dans au moins une des compositions « C1 », « C1' », « C2 », « C3 », « C'3 », « C4 » ou « C5 », en particulier au moins la composition « C4 », mises en œuvre dans le procédé selon l'invention va de 1 % à 99 % en poids, par rapport au poids total de la composition, plus particulièrement de 2 % à 98 % en poids, préférentiellement de 3 % à 97 %, mieux de 5 % à 95 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

Compositions

- [0654] Selon l'invention, le procédé de traitement des fibres kératiniques, de préférence des cheveux, met en œuvre des compositions « C1 », « C'1 », « C2 », « C3 », « C'3 », « C4 », « C5 », de préférence toutes les compositions selon l'invention sont cos-

métiques. Plus particulièrement, le procédé met en œuvre de l'eau.

- [0655] Ainsi, les compositions « C1 », « C'1 », « C2 », « C3 » et « C'3 » mises en œuvre dans le procédé de l'invention comprennent de l'eau, et les compositions « C4 » et « C5 » comprennent éventuellement de l'eau.
- [0656] Ainsi, en particulier, la composition « C1 » ou « C'1 » est aqueuse ou hydroalcoolique. De préférence, la composition « C1 » ou « C'1 » est aqueuse.
- [0657] En particulier, la composition « C2 » est aqueuse ou hydroalcoolique. De préférence, la composition « C2 » est aqueuse.
- [0658] En particulier, la composition « C3 » est aqueuse ou hydroalcoolique. De préférence, la composition « C3 » est aqueuse.
- [0659] En particulier, la composition « C'3 » est aqueuse ou hydroalcoolique. De préférence, la composition « C'3 » est aqueuse.
- [0660] En particulier, la composition « C4 » est aqueuse ou hydroalcoolique. De préférence, la composition « C4 » est aqueuse.
- [0661] En particulier, la composition « C5 » est aqueuse ou hydroalcoolique.
- [0662] Selon un mode de réalisation, les compositions « C1 », « C'1 », « C2 », « C3 », « C'3 » et « C4 » sont aqueuses.
- [0663] Selon un mode de réalisation particulier, les compositions « C1 », « C'1 », « C2 », « C3 », « C'3 » sont hydroalcooliques. En particulier, elles comprennent un mélange solvant polaire, de préférence protique/eau, tel que éthanol/eau, en particulier en rapport en volume compris entre 1/99 à 99/1, plus particulièrement entre 10/90 à 90/10, encore plus particulièrement entre 20/80 et 80/20, de préférence 40/60 à 60/40, tel que 50/50.
- [0664] Selon un mode de réalisation particulier, les compositions « C1 », « C'1 », « C2 », « C3 », « C'3 », « C4 » ou « C5 » peuvent être sous forme d'émulsion eau-dans huile ou d'émulsion huile-dans-eau.
- [0665] Selon un mode de réalisation particulier, les compositions « C4 » ou « C5 » peuvent être sous forme anhydres, d'émulsion eau-dans huile ou d'émulsion huile-dans-eau.
- [0666] Selon un mode de réalisation particulier, la composition « C4 » est anhydre. En particulier, la composition « C4 » est anhydre, et elle comprend au moins une huile, en particulier volatile, de préférence l'isododécane.
- [0667] Les compositions « C1 » à « C5 » mises en œuvre dans le procédé de l'invention peuvent comprendre en outre un ou plusieurs solvants, distincts de l'eau.
- [0668] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le ou les (co)polymères tels que définis précédemment sont mis en œuvre dans un milieu contenant au moins un solvant, de préférence au moins un solvant polaire et/ou protique, différent de l'eau.
- [0669] Selon ce mode de réalisation, la composition « C1 », et/ou « C'1 », et/ou « C2 », et/ou « C3 », et/ou « C'3 », et/ou « C4 » et/ou « C5 », mise en œuvre dans le procédé de

l'invention, comprend un ou plusieurs solvants, de préférence un ou plusieurs solvants polaires et/ou protiques, différents de l'eau.

- [0670] De préférence, la composition « C1 », et/ou « C'1 », et/ou « C2 », et/ou « C3 », et/ou « C'3 », et/ou « C4 », et/ou « C5 », mise en œuvre dans le procédé de l'invention comprend au moins un solvant polaire et/ou protique choisi parmi les monoalcools ayant de 2 à 6 atomes de carbone, en particulier choisi parmi l'éthanol, le propanol, le n-butanol, l'isopropanol, l'isobutanol, le tertio-butanol, le pentanol, l'hexanol, de préférence le n-butanol ou l'éthanol, et encore plus préférentiellement l'éthanol.
- [0671] Selon un mode de réalisation, la composition « C1 », et/ou « C'1 », et/ou « C2 », et/ou « C3 », et/ou « C'3 », et/ou « C4 », et/ou « C5 » mise en œuvre dans le procédé de l'invention comprend un ou plusieurs solvants distincts de l'eau en une teneur inférieure à 70 % en poids, plus préférentiellement inférieure à 50 % en poids, encore plus préférentiellement inférieure à 40 % en poids, par rapport au poids total en eau.
- [0672] A titre de solvant organique, on peut également citer les polyols miscibles à l'eau à la température ambiante (25 °C) notamment choisi parmi les polyols ayant notamment de 2 à 10 atomes de carbone, de préférence ayant de 2 à 6 atomes de carbone, tels que la glycérine, le propylène glycol, le 1,3-propanediol, le butylène glycol, le pentylène glycol, l'hexylène glycol, le dipropylène glycol, le diéthylène glycol, la diglycérine ; les éthers de polyols comme le 2-butoxyéthanol, le monométhyléther de propylène glycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylène glycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique, et leurs mélanges.
- [0673] Selon un mode de réalisation particulier, la composition considérée comprend en outre un ou plusieurs polyols, notamment choisis parmi les polyols ayant notamment de 2 à 10 atomes de carbones, de préférence ayant de 2 à 6 atomes de carbone, de préférence la glycérine.
- [0674] Les compositions « C1 », « C'1 », « C2 », « C3 », « C'3 », « C4 » ou « C5 » mises en œuvre dans le procédé de l'invention peuvent comprendre en outre un ou plusieurs adjuvants couramment utilisés en cosmétique, en particulier choisis parmi les épaississants, les agents filmogènes, les agents gélifiants, les oligo-éléments, les adoucissants, les séquestrants, les parfums, les agents alcalinisants ou acidifiants, les agents dispersants, les conservateurs, les charges, les tensioactifs, les agents anti radicaux libres, les agents propulseurs, les additifs polaires, les polymères différents de i), ou leurs mélanges.
- [0675] Un autre objet de l'invention est une composition « C'3 » comprenant i) au moins un (co)polymère tel que défini précédemment, ii) de l'eau, iii) au moins un agent réticulant, en particulier tel que défini précédemment, et iv) au moins un actif cosmétique différent de la rhodamine B, en particulier tel que défini précédemment. De préférence, la composition « C'3 » comprend iv) au moins une matière colorante

choisie parmi les pigments, les colorants directs anionique, cationiques, zwitterioniques, neutres, non fluorescents ou fluorescents, différents de la rhodamine B (plus particulièrement différent des colorants fluorescents) et leurs mélanges, plus préférentiellement les pigments.

- [0676] Un autre objet de l'invention est l'utilisation cosmétique de la composition « C'3 » telle que définie précédemment, pour le traitement des fibres kératiniques, en particulier pour le soin, le coiffage et/ou la coloration des fibres kératiniques, de préférence des cheveux.
- [0677] Une composition « C1 », « C'1 », « C2 », « C3 », « C'3 », « C4 » ou « C5 » est généralement adaptée à une application sur les fibres kératiniques, en particulier une application sur les cheveux, et comprend donc généralement un milieu physiologiquement acceptable, c'est-à-dire compatible avec les fibres kératiniques, notamment les fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.
- [0678] Lesdites compositions « C1 » à « C5 » sont des compositions cosmétiques, i), iii) et éventuellement iv) et/ou v) étant dans un milieu cosmétiquement acceptable, c'est-à-dire qui présente une couleur, une odeur et un toucher agréables et ne génère pas d'inconforts inacceptables, c'est-à-dire picotements, tiraillements, susceptibles de détourner l'utilisateur d'appliquer cette composition.
- [0679] Selon un mode de réalisation particulier, une composition « C1 », « C'1 », « C2 », « C3 », « C'3 », « C4 » ou « C5 » se présente sous la forme d'un produit capillaire, en particulier d'un produit de coloration capillaire ou encore d'un produit de coiffage notamment dénué de matériau colorant, comme une laque, ou un produit dit de « styling » de type mousse ou gel.

Kit

- [0680] Selon encore un autre de ses aspects, la présente invention vise également un kit ou dispositif, notamment cosmétique, à plusieurs compartiments comprenant :
- [0681] - au moins un compartiment contenant au moins i) au moins un (co)polymère tel que défini précédemment, ii) de l'eau, et éventuellement iv) au moins un actif cosmétique, en particulier tel que défini précédemment, en particulier comprenant la composition « C1 » ou « C'1 » telle que définie précédemment ;
- [0682] - au moins un compartiment distinct de celui qui contient i) et contenant iii) au moins un agent réticulant, en particulier tel que défini précédemment, éventuellement ii) de l'eau, et éventuellement iv) au moins un actif cosmétique, en particulier tel que défini précédemment, en particulier comprenant la composition « C4 » telle que définie précédemment ; et
- [0683] - optionnellement, au moins un compartiment distinct de ceux qui contiennent i) et iii), et contenant iv) au moins un actif cosmétique, en particulier tel que défini précédemment, identique ou différent de celui/ceux éventuellement contenu(s) dans les

compartiments comprenant i) et iii).

- [0684] L'invention est illustrée plus en détail par les exemples présentés ci-après. Sauf indication contraire, les quantités indiquées sont exprimées en pourcentage massique.

Méthodes et Mesures

Application coloration capillaire

- [0685] Le protocole d'évaluation de la coloration capillaire est détaillé ci-après :
- [0686] Les évaluations sont conduites selon deux protocoles différents : en 1 ou 2 étape(s), chacune sur des mèches de cheveux naturels à 90 % blancs.

a) Protocole en 1 étape

- [0687] Les (co)polymères à fonctions acétoacétates, et optionnellement les agents réticulants, sont mélangés ensemble avant application. Le système reste fluide suffisamment longtemps pour permettre une application sur le substrat.
- [0688] La composition est appliquée sur des mèches de cheveux secs naturels à 90 % blancs, à raison de 1 g de composition par gramme de mèche.
- [0689] Les mèches de cheveux sont laissées 5 minutes à température ambiante.
- [0690] Les mèches de cheveux sont ensuite peignées et séchées au sèche-cheveux pendant 3 minutes.
- [0691] Les mèches de cheveux sont laissées séchées à température ambiante pendant 24 heures à 40 % d'humidité relative. Les cheveux sont colorés de manière homogène et intense.
- [0692] Les mèches de cheveux ainsi colorées sont ensuite 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.

b) Protocole en 2 étapes

- [0693] Une première composition, dite « base coat », est appliquée sur des mèches de cheveux secs naturels à 90 % blancs, à raison de 0,5 g de composition par gramme de mèche. Les mèches sont ensuite peignées et séchées au sèche-cheveux.
- [0694] 3 heures après ce premier geste, une deuxième composition, dite « top coat », est appliquée sur la mèche de cheveux, à raison de 0,5 g par gramme de mèche.
- [0695] Après application, les mèches de cheveux sont ensuite peignées et séchées au sèche-cheveux.
- [0696] Les mèches de cheveux sont laissées à température ambiante pendant 24 heures sous hotte. Les cheveux sont colorés de manière homogène et intense.
- [0697] Les mèches de cheveux ainsi colorées sont ensuite 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 Shampoing

- [0698] Les mèches de cheveux colorées sont peignées puis 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.
- [0699] Un shampoing standard (Garnier Ultra Doux) est appliqué de manière homogène sur les mèches colorées à raison de 0,4 g de shampoing standard par gramme de mèches, en malaxant doucement les mèches de cheveux dans sa longueur (10 passages) de la racine à la pointe.
- [0700] Ensuite, les mèches de cheveux imprégnées de shampoing sont rincées à l'eau à 35 °C en passant la mèche entre les doigts (15 passages). Les mèches de cheveux sont ensuite essorées entre deux doigts avant le shampoing suivant.
- [0701] Une fois que le nombre de shampoing souhaité est réalisé, les mèches de cheveux sont peignées et séchées au sèche-cheveux.

Protocole Rémanence

- [0702] 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).
- [0703] 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.
- [0704] La rémanence de la coloration est évaluée par l'écart de couleur ΔE entre les mèches colorées avant shampoing, puis après avoir subi « x » shampoings selon le protocole décrit ci-dessus. Plus la valeur de ΔE est faible, plus la couleur est rémanente aux shampoings.
- [0705] La valeur de ΔE est calculée selon l'équation suivante :

[0706] [Math.1]

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

- [0707] Dans cette équation, $L^*a^*b^*$ représentent les valeurs mesurées après coloration des cheveux et après avoir subi « x » shampoings, et $L_0^*a_0^*b_0^*$ représentent les valeurs mesurées après coloration des cheveux mais avant shampoings.

[0708] **Application coiffage : protocole d'évaluation coiffage**

[0709] Le protocole d'évaluation de coiffage est détaillé ci-après :

1) Application sans réticulant

- [0710] 2 g d'une solution contenant les formules décrites ci-après sont appliqués sur une mèche d'1 g (cheveux 90 % Blanc Naturel BN) étendue sur un papier d'aluminium, puis la mèche est enroulée sur un bigoudi de 5 cm et est maintenue par une pince à cheveux.
- [0711] La mèche est laissée à sécher sur le bigoudi pendant 12 heures à température ambiante. La mèche est par la suite retirée du bigoudi et laissée pendant 24 heures à

température ambiante.

[0712] Pour vérifier la résistance à l'eau, les mèches sont par la suite plongées dans un bain d'eau pendant 20 minutes. Les mèches sont retirées de l'eau et laissées à sécher à température ambiante pendant 24 heures.

[0713] Une comparaison du maintien de la boucle est réalisée entre les compositions selon l'invention et les compositions comparatives.

2) Application avec réticulant

[0714] 2 g d'une solution contenant les formules décrites ci-après (« base coat ») sont appliqués sur une mèche d'1 g (cheveux 90 % Blanc Naturel BN) étendue sur un papier d'aluminium puis, directement après et sans séchage intermédiaire, 2 g de formule contenant l'agent réticulant est appliquée. La mèche est ensuite enroulée autour d'un bigoudi de 5 cm et est maintenue par une pince à cheveux.

[0715] La mèche est laissée à sécher sur le bigoudi pendant 12 heures à température ambiante. La mèche est par la suite retirée du bigoudi et laissée pendant 24 heures à température ambiante.

[0716] Pour vérifier la résistance à l'eau, les mèches sont plongées dans un bain d'eau pendant 20 minutes. Les mèches sont retirées de l'eau et laissées à sécher à température ambiante pendant 24 heures.

[0717] Une comparaison du maintien de la boucle est réalisée entre les compositions selon l'invention et les compositions comparatives.

Evaluation de la boucle

[0718] L'évaluation de la boucle est calculée selon l'équation suivante :

[0719] [Math.2]

$$\Delta E \text{ détente} = (LiT - L0)$$

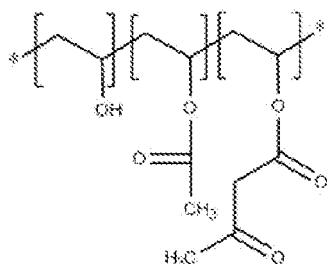
[0720] dans laquelle :

[0721] L0 = Longueur après application sur le bigoudi et séchage pendant 12 heures à température ambiante sur le bigoudi (Longueur = 5 cm) ; et

[0722] LiT = Longueur après avoir retiré la mèche du bigoudi et laissée à sécher pendant 24 heures à température ambiante, longueur après avoir trempé la mèche dans le bain d'eau pendant 20 minutes et sans séchage (Mèche humide), longueur après avoir trempé la mèche dans le bain d'eau pendant 20 minutes et laissée à sécher 24 heures à température ambiante.

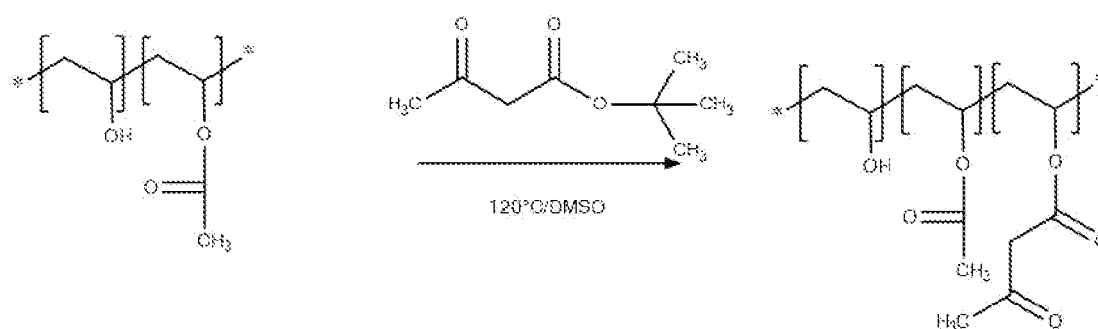
[0723] **Exemple 1 : Préparation d'un alcool polyvinylique à fonctions acétoacétates**

[0724] [Chem.11]



[0725] La synthèse est représentée par le schéma de préparation suivant :

[0726] [Chem.12]



[0727] 113,6 g de PVA Mowiol 8-88 (commercialisé par Sigma Aldrich) et 400 g de DMSO sont introduits dans un réacteur de 1 L.

[0728] 71,81g (0,2 éq.) de tert-butylacétoacétate (commercialisé par Sigma-Aldrich) sont ajoutés après solubilisation du milieu.

[0729] Le milieu est chauffé à 120 °C pendant 7 h, jusqu'à obtention d'une solution jaune visqueuse à chaud.

[0730] Le précipité est resolubilisé dans l'eau chauffé pendant 72 heures à un extrait sec de 7 %. La solution est par la suite concentrée à 25 % à l'aide d'un évaporateur rotatif.

Exemple 2 : Préparation de la formule A

[0731] La formule A est préparée à partir des teneurs indiquées dans le tableau ci-après. Les teneurs sont exprimées en pourcentage en poids, par rapport au poids total de la composition considérée.

[0732] [Tableaux1]

	Composés	Formule A (Base Coat + Top Coat) (invention)
Base Coat	PVA-ACAC (exemple 1)	15
	Sel de Calcium du Rouge Lithol B (Unipure Red LC 3079 OR, commercialisé par Sensient)	3
	Eau	qsp 100
Top Coat	Polyetheramine (Jeffamine T403, commercialisé par la Société Huntsman)	10
	Eau	qsp 100

Tableau 1

[0733] Les compositions de « Base Coat » et de « Top Coat » sont préparées par simple mélange des ingrédients détaillés en tableau 1 à l'aide d'un Speed Mixer (un équipement de mélange qui utilise la force centrifuge) pendant 2 minutes, à 3 500 tr/min et à température ambiante.

[0734] **Exemple 3 : Application coloration capillaire en 2 étapes de la formule A**

[0735] La formule A (« base coat » et « top coat ») est appliquée selon le protocole d'application coloration capillaire en 2 étapes décrit précédemment.

[0736] Les résultats des évaluations sont résumés dans le tableau ci-dessous :

[0737] [Tableaux2]

Composition	Nombre de shampoings	L*	a*	b*	ΔE
Mèche de référence BN 90	/	61,76	1,3	13,81	-
Formule A (Base Coat + Top Coat) (Invention)	0	42,43	25,43	10,57	30,86
	5	34,98	24,37	14,09	28,88

Tableau 2 : Mesures colorimétriques

[0738] Il apparaît que l'application de la composition A selon le procédé de l'invention permet d'obtenir une très bonne rémanence colorielle à 5 shampoings.

Exemple 4 : Préparation des compositions B à G

[0739] Les compositions B à G sont préparées à partir des teneurs indiquées dans le tableau ci-après. Les teneurs sont exprimées en pourcentage en poids, par rapport au poids total de la composition considérée.

[0740] [Tableaux3]

Composés	Formule B (comparatif)	Formule C (comparatif)	Formule D (invention)	Formule E (comparatif)	Formule F (comparatif)	Formule G (comparatif)
PVA-ACAC (exemple 1)	-	-	10	-	-	-
PVA (Mowiol 8-88, commercialisé par la Société Sigma-Aldrich)	-	10	-	-	-	-
Ter-butylacetoacetate	-	-	-	-	10	-
Polyetheramine (Jeffamine T403, commercialisé par la Société Huntsman)	-	-	-	10	-	-
Eau/Ethanol	-	-	-	-	-	10
Eau	100	qsp 100	qsp 100	qsp 100	qsp 100	-

Tableau 3

[0741] Les compositions B à G sont préparées par simple mélange des ingrédients détaillés en tableau 3 à l'aide d'un Speed Mixer (un équipement de mélange qui utilise la force centrifuge) pendant 2 minutes, à 3 500 tr/min et à température ambiante.

[0742] **Exemple 5 : Application coiffage des compositions B à G – Evaluation de la boucle**

[0743] Les compositions B à G sont appliquées selon le protocole coiffage sans réticulant décrit précédemment.

[0744] Les résultats des évaluations de la boucle sont résumés dans le tableau ci-dessous :

[0745] [Tableaux4]

Mèches	Longueur (cm)			
	Sur le bigoudi, après séchage 12h	Après déroulage du bigoudi	24 h après bain d'eau	AE Détente Entre L1 après 20 minutes dans un bain d'eau et séchage 24h à température ambiante et L0 sur le support bigoudi et 12h de séchage
Formule B (comparatif)	5	8	18	13
Formule C (comparatif)	5	5	18	13
Formule D (invention)	5	5	11	6
Formule E (comparatif)	5	8	18	13
Formule F (comparatif)	5	8	18	13
Formule G (comparatif)	5	8	18	13

Tableau 4

[0746] Il apparaît que l'application de la composition D selon le procédé de l'invention permet d'améliorer significativement la rémanence à l'eau des mèches, comparée à

l'application des compositions B, C, E, F et G.

[0747] **Exemple 6 : Préparation des formules H et I – Avec réticulant**

[0748] Les formules H et I sont préparées à partir des teneurs indiquées dans le tableau ci-après. Les teneurs sont exprimées en pourcentage en poids, par rapport au poids total de la composition considérée.

[0749] [Tableaux5]

	Composés	Formules H (Base Coat + Top Coat) (comparatif)	Formules I (Base Coat + Top Coat) (invention)
Base Coat	PVA-ACAC (exemple 1)	-	5
	PVA (Mowiol 8-88, commercialisé par la Société Sigma-Aldrich)	5	-
	Eau	qsp 100	qsp 100
Top Coat	Polyetheramine (Jeffamine T403, commercialisé par la Société Huntsman)	5	5
	Eau	qsp 100	qsp 100

Tableau 5

[0750] Les compositions de « Base Coat » et de « Top Coat » sont préparées par simple mélange des ingrédients détaillés en tableau 5 à l'aide d'un Speed Mixer (un équipement de mélange qui utilise la force centrifuge) pendant 2 minutes, à 3 500 tr/min et à température ambiante.

[0751] **Exemple 7 : Application coiffage des compositions H et I – Evaluation de la boucle**

[0752] Les formules H et I sont appliquées selon le protocole coiffage avec réticulant décrit précédemment.

[0753] Les résultats des évaluations de la boucle sont résumés dans le tableau ci-dessous :

[0754] [Tableaux6]

Mèches	Longueur (cm)					
	Sur le bigoudi, après séchage 12h	Après déroulage du bigoudi	Après 24h de séchage	ΔE Entre Lt après 24 h de séchage et L0 sur le support bigoudi et 12h de séchage	24 h après bain d'eau	ΔE Détente Entre Lt après 20 minutes dans un bain d'eau et séchage 24h à température ambiante et L0 sur le support bigoudi et 12h de séchage
Formules H (comparatif)	5	6	7	2	18	13
Formules I (invention)	5	5	5,5	0,5	6	1

Tableau 6

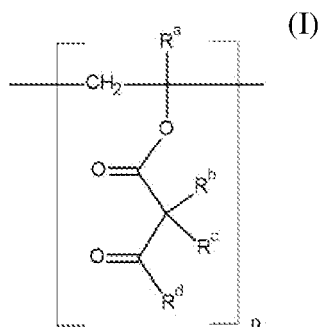
- [0755] Il apparait que la mèche traitée avec les formules I, selon le procédé de l'invention, permet d'améliorer de manière significative la forme des boucles qui apparait plus nette et rapprochée les unes des autres contrairement à la mèche traitée avec les formules H comparatives.
- [0756] En outre, même après avoir été placé dans un bain d'eau, la mèche traitée avec les formules I, selon le procédé de l'invention, présente un maintien de la boucle largement supérieure à la mèche traitée avec les formules H comparatives.

Revendications

[Revendication 1]

Procédé de traitement, notamment cosmétique, des fibres kératiniques, en particulier pour le soin, le coiffage et/ou la coloration des fibres kératiniques, de préférence des cheveux, comprenant l'application sur lesdites fibres kératiniques, en une ou plusieurs étapes successives, d'au moins :

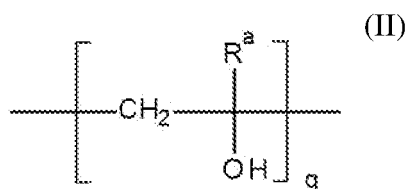
i) un ou plusieurs (co)polymères possédant au moins un motif de formule (I), ainsi que ses isomères optiques, géométriques et/ou solvates, tels que les hydrates, ou une composition le ou les contenant :



formule (I) dans laquelle :

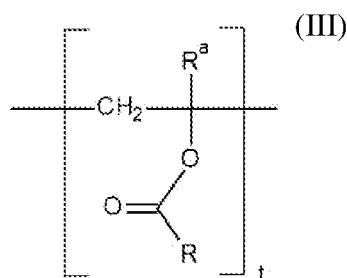
- R^a représente un atome d'hydrogène ou un groupe (C_1-C_4) alkyle, linéaire ou ramifié, de préférence R^a représente un atome d'hydrogène,
- R^b et R^c , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C_1-C_4) alkyle, linéaire ou ramifié, de préférence R^b et R^c représentent un atome d'hydrogène,
- R^d représente un groupe (C_1-C_4) alkyle, linéaire ou ramifié, de préférence R^d représente un groupe méthyle,
- p est un entier supérieur ou égal à 2,

et éventuellement au moins un motif de formule (II) :



formule (II) dans laquelle :

- q représente un entier supérieur ou égal à 2, et
 - R^a représente un atome d'hydrogène ou un groupe (C_1-C_4) alkyle, linéaire ou ramifié, de préférence R^a représente un atome d'hydrogène ;
- et éventuellement au moins un motif de formule (III) :



formule (III) dans laquelle :

- t représente un entier supérieur ou égal à 2 ;
 - R représente une chaîne hydrocarbonée, cyclique ou acyclique, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, aromatique ou non, comprenant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence R représente un groupe (C₁-C₆)alkyle, en particulier méthyle ; et
 - R^a représente un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₄)alkyle, linéaire ou ramifié, de préférence R^a représente un atome d'hydrogène ;
- ii) de l'eau ; et
- iii) éventuellement un ou plusieurs agent(s) réticulant(s).

[Revendication 2] Procédé de traitement selon la revendication précédente, dans lequel le ou les (co)polymères sont des copolymères, et de préférence comprennent au moins un motif de formule (I) et au moins un motif de formule (II), ou au moins un motif de formule (I) et au moins un motif de formule (III).

[Revendication 3] Procédé de traitement selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le ou les (co)polymères comprennent au moins un motif de formule (I), au moins un motif de formule (II), et au moins un motif de formule (III).

[Revendication 4] Procédé de traitement selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le ou les (co)polymères comprennent :

- de 1 % à 25 % en mole de motifs de formule (I),
- de 49 % à 99 % en mole de motifs de formule (II),
- de 0 % à 26 % en mole de motifs de formule (III).

[Revendication 5] Procédé de traitement selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le ou les (co)polymères sont présents dans une composition en une teneur allant de 0,001 % à 50 % en poids, de préférence de 0,01 % à 30 % en poids, et plus préférentiellement de 0,1 % à 25 % en poids, par rapport au poids total de ladite composition.

[Revendication 6] Procédé de traitement selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant l'application sur lesdites fibres kératiniques, de

préférence les cheveux, d'au moins iii) un agent réticulant.

[Revendication 7]

Procédé de traitement selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant l'application sur lesdites fibres kératiniques d'au moins iii) un agent réticulant choisi parmi les composés (poly)aminés, (poly)thiolés, (poly)carbonylés, (poly)acrylates, alcoxydes métalliques, (poly)(hydroxy)(C₁-C₆)alkylcarboxylate métalliques et/ou dérivés de terre rares et leurs mélanges, de préférence choisi parmi les composés (poly)aminés, (poly)thiolés et (poly)acrylates et leurs mélanges, et plus préférentiellement choisi parmi les composés (poly)aminés, (poly)thiolés et leurs mélanges, et plus préférentiellement choisi parmi les composés (poly)aminés.

[Revendication 8]

Procédé de traitement selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant l'application sur lesdites fibres kératiniques d'au moins iii) un agent réticulant choisi parmi :

A) les composés (poly)aminés choisis parmi :

ia) les chitosanes tels que la poly(D-Glucosamine),

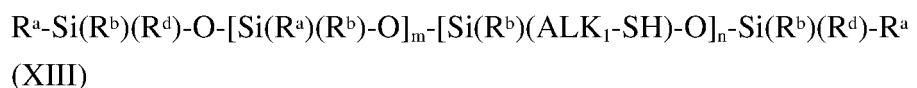
ib) les polydialkylsiloxanes comprenant des groupes amines primaires en bout de chaîne ou sur des chaînes latérales, en particulier les polydiméthylsiloxanes comprenant des groupes amines primaires, plus particulièrement la poly(diméthoxysiloxane) terminée par bis(3-aminopropyl) (PDMS-diNH₂) et les amodiméthicones comprenant des groupes amines sur des chaînes latérales, plus particulièrement la bis-cetearyl amodiméthicone ;

B) les composés (poly)thiolés choisis parmi :

iiia) les polydialkylsiloxanes à fonctions thiols, et

iiib) les alcoxysilanes à fonctions thiols,

et en particulier choisis parmi les composés iia) polydialkylsiloxanes à fonctions thiols, de préférence parmi les polydiméthylsiloxanes comprenant des groupes thiols sur la chaîne latérale, en particulier le mercaptopropyle, et plus particulièrement choisis parmi les composés de formule (XIII) :



formule (XIII) dans laquelle :

- R^a et R^b, identiques ou différents, de préférence identiques, représentent un groupe (C₁-C₄)alkyle, en particulier méthyle, un groupe (C₁-C₄)alkoxy, en particulier méthoxy, un groupe aryle, en particulier phényle, un groupe aryloxy, en particulier phénoxy, un groupe aryl(C₁ -

C₄)alkyle, en particulier benzyle, ou un groupe aryl(C₁-C₄)alkoxy, en particulier benzoxy, et de préférence un groupe (C₁-C₄)alkyle, plus préférentiellement méthyle,

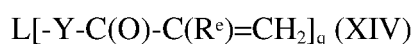
- R^d représente un groupe (C₁-C₄)alkyle, en particulier méthyle, un groupe (C₁-C₄)alkoxy, en particulier méthoxy, un groupe aryle, en particulier phényle, un groupe aryloxy, en particulier phénoxy, un groupe aryl(C₁-C₄)alkyle, en particulier benzyle, un groupe aryl(C₁-C₄)alkoxy, en particulier benzoxy, ou un groupe (C₁-C₆)alkyle substitué par un groupe (C₁-C₄)alkylamino, amino, ou thiol, et de préférence un groupe (C₁-C₄)alkyle, plus préférentiellement méthyle,

et de préférence R^a, R^b, et R^d, sont identiques et représentent un groupe (C₁-C₆)alkyle, plus préférentiellement méthyle,

- ALK₁ représente une chaîne hydrocarbonée divalente comprenant de 1 à 100 atomes de carbone, saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée, éventuellement cyclique, éventuellement interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes, tels que oxygène, soufre ou azote, en particulier oxygène, un groupe (thio)carbonyle C(X) avec X représentant O ou S, ou leurs associations, en particulier -O-, -O-C(O)- ou -C(O)-O-, de préférence ALK₁ représente un groupe (C₁-C₆)alkylène, plus préférentiellement (C₁-C₄)alkylène, encore plus préférentiellement propylène,

- n et m, identiques ou différents, représentent un entier supérieur à 2, et en particulier les valeurs de m et n sont telles que le poids moléculaire moyen en poids dudit polyorganosiloxane est compris entre 1000 et 55000 g.mol⁻¹ ; et

C) les composés (poly)acrylate de formule (XIV) :



formule (XIV) dans laquelle :

- q représente un nombre entier supérieur ou égal à 2, en particulier n est compris inclusivement entre 2 et 10, et de préférence entre 2 et 5,

- L désigne un groupe multivalent au moins divalent, en particulier comprenant entre 1 et 500 atomes de carbone et/ou de silicium, plus particulièrement entre 2 et 40 atomes de carbone et/ou de silicium, encore plus particulièrement entre 3 et 30 atomes de carbone et/ou de silicium, de préférence entre 6 et 20 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ou (hétéro)cyclique, saturé ou insaturé ; L étant éventuellement interrompu et/ou terminé par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes choisis parmi O, S, N, Si, C(X), et leurs associations, en particulier -O-, -O-C(X)-, -N(R)-C(X)-, -Si(R_c)(R_d)-O- avec R représentant

un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₆)alkyle, en particulier méthyle ; et/ou L étant éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi : -N(R_a)R_b, et -(X')_a-C(X)-(X'')_b-R_a, avec X, X' et X'', identiques ou différents, représentant un atome d'oxygène, de soufre, ou un groupe N(R_b), a et b valant 0 ou 1, de préférence la somme de a et b valant 1, R_a et R_b, identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène, un groupe (C₁-C₆)alkyle, ou un groupe aryl(C₁-C₄)alkyle, en particulier benzyle, de préférence R_a et R_b représentent un atome d'hydrogène, et R_c et R_d, identiques ou différents, représentent un groupe (C₁-C₆)alkyle, aryl(C₁-C₄)alkyle ou (C₁-C₆)alcoxy,

- R^e représente un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₄)alkyle, en particulier méthyle, de préférence R^e représente un atome d'hydrogène, et
- Y représente un atome d'oxygène ou un groupe amino -N(H)-, de préférence un atome d'oxygène,

de préférence Y est un atome d'oxygène et R^e est un atome d'hydrogène, de préférence L représente une chaîne hydrocarbonée di ou trivalente, de préférence trivalente, comprenant de 1 à 8 atomes de carbone, q vaut 2 ou 3, de préférence 3, et plus préférentiellement les composés de formule (XIV) sont le triméthylolpropane triacrylate.

[Revendication 9]

Procédé de traitement selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel est appliqué en outre iv) un ou plusieurs actif(s) cosmétique(s), sur les fibres kératiniques, de préférence les cheveux, de préférence le ou les actifs(s) cosmétique(s) iv) est(sont) choisi(s) parmi :

- a) les matières colorantes, en particulier choisies parmi les pigments, les colorants directs et leurs mélanges,
- b) les actifs de soin des fibres kératiniques,
- c) les filtres UV, et
- d) leurs mélanges ;

plus préférentiellement le ou les agent(s) cosmétique(s) iv) est(sont) choisi(s) parmi a) les matières colorantes, de préférence choisies parmi les pigments, les colorants directs et leurs mélanges, plus préférentiellement le ou les pigments sont choisis parmi le noir de carbone, les oxydes de fer, en particulier jaunes, rouges et noirs et les micas enrobés d'oxyde de fer, les pigments triarylméthane, en particulier bleus et violets, en particulier le BLUE 1 LAKE, les pigments azoïques, en particulier rouges, plus particulièrement le D&C RED 7, le sel de métal

alcalin de rouge de lithol, en particulier le sel de calcium du rouge de lithol B, et encore plus préférentiellement parmi les oxydes de fer rouge, les oxydes de fer jaune et les pigments azoïques, en particulier rouges, plus particulièrement le D&C RED 7.

[Revendication 10]

Procédé de traitement selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel est mis en œuvre en outre v) un ou plusieurs corps gras, en particulier une ou plusieurs huile(s), de préférence volatile(s) ; plus préférentiellement la ou les huile(s) volatile(s) est(sont) choisie(s) parmi :

- les huiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone, en particulier les alcanes ramifiés en C_8 - C_{16} , en particulier les isoalcanes, plus particulièrement les iso-alcanes (appelées aussi isoparaffines), de préférence les C_{13} - C_{16} Isoparaffin, l'isododécane, l'isodécane, l'isohexadécane, par exemple les huiles vendues sous les noms commerciaux d'Isopars ou de Permetyls, seuls ou en mélanges, de préférence l'isododécane (encore appelé 2,2,4,4,6-pentaméthylheptane), les alcanes linéaires, en particulier en C_{11} - C_{16} , seuls ou en mélanges, en particulier l'hexane, le décane, l'undécane, le tridécane, les isoparaffines en particulier le n-dodécane (C_{12}) et le n-tétradécane (C_{14}), le mélange undécane-tridécane, les mélanges de n-undécane (C_{11}) et de n-tridécane (C_{13}), et leurs mélanges ainsi que les mélanges de n-undécane (C_{11}) et de n-tridécane (C_{13}), et les alcanes cycliques, non aromatiques, en C_5 - C_{12} volatiles ;
- les esters à chaîne courte ayant de 3 à 8 atomes de carbone au total, en particulier l'acétate d'éthyle, l'acétate de méthyle, l'acétate de propyle, l'acétate de n-butyle ;
- les huiles hydrocarbonées carbonate de structure $R'_1-O-C(O)-O-R'_2$ dans laquelle R'_1 et R'_2 désignent indépendamment un groupe alkyle en C_4 - C_8 linéaire, ramifié ou cyclique, de préférence un groupe alkyle en C_4 - C_8 , avantageusement, plus préférentiellement choisies parmi le dibutylcarbonate ou le dipentylcarbonate ;
- les huiles éthers de formule R_1-O-R_2 , dans laquelle R_1 et R_2 désignent, indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkyle en C_4 - C_8 linéaire, ramifié ou cyclique, de préférence un groupe alkyle en C_4 - C_8 ;
- les huiles siliconées, en particulier comprenant de 2 à 7 atomes de silicium, et comportant, éventuellement, des groupes alkyle ou alcoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone, en particulier les diméthicones de viscosité 5 et 6 cSt, la cyclopentadiméthylsiloxane, la dodécaméthylpen-

tasiloxane, la cyclohexadimethylsiloxane, l'octaméthyl cyclotétrasiloxane, le décaméthyl cyclopentasiloxane, le dodécaméthyl cyclohexasiloxane, l'heptaméthyl hexyltrisiloxane, l'heptaméthyl octyl trisiloxane, l'hexaméthyl disiloxane, l'octaméthyl trisiloxane, le décaméthyl tétrasiloxane, le dodécaméthyl pentasiloxane, et leurs mélanges ; plus préférentiellement la ou les huiles volatiles v) sont choisies parmi les alcanes en C₈-C₁₆, en particulier ramifiés, de préférence l'isododécane.

[Revendication 11]

Procédé de traitement, notamment cosmétique, des fibres kératiniques, en particulier pour le soin, le coiffage et/ou la coloration des fibres kératiniques, de préférence des cheveux, selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant l'application sur les fibres kératiniques d'au moins :

- une composition, dite « C1 », comprenant i) au moins un (co)polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, ii) de l'eau, et éventuellement iv) au moins un actif cosmétique, en particulier selon la revendication 9 ; de préférence, la composition « C1 » ne comprend pas iii) d'agent réticulant ; ou une composition, dite « C'1 », comprenant i) au moins un (co)polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, ii) de l'eau, et iv) au moins un actif cosmétique, en particulier selon la revendication 9 ; de préférence la composition « C'1 » ne comprend pas iii) d'agent réticulant ;

- une composition, dite « C2 », comprenant i) au moins un (co)polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, ii) de l'eau, iii) au moins un agent réticulant, en particulier selon l'une quelconque des revendications 7 ou 8, et éventuellement iv) au moins un actif cosmétique, en particulier selon la revendication 9 ; de préférence, la composition « C2 » ne comprend pas iv) d'actif cosmétique ;

- une composition, dite « C3 », comprenant i) au moins un (co)polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, ii) de l'eau, iii) au moins un agent réticulant, en particulier selon l'une quelconque des revendications 7 ou 8, et iv) au moins un actif cosmétique, en particulier selon la revendication 9 ;

- une composition, dite « C4 », comprenant iii) au moins un agent réticulant, en particulier selon l'une quelconque des revendications 7 ou 8, éventuellement ii) de l'eau, et éventuellement iv) au moins un actif cosmétique, en particulier selon la revendication 9 ; de préférence, la composition « C4 » ne comprend pas i) au moins un (co)polymère selon

l'une quelconque des revendications 1 à 5 ; et/ou
 - une composition, dite « C5 », comprenant iv) au moins un actif cosmétique, en particulier selon la revendication 9, et éventuellement ii) de l'eau ; de préférence, la composition « C5 » ne comprend pas i) au moins un (co)polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 et ne comprend pas iii) au moins un agent réticulant ;
 étant entendu que le procédé met en œuvre ensemble ou séparément i) au moins un (co)polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 et ii) de l'eau, et éventuellement iii) au moins un agent réticulant, en particulier selon l'une quelconque des revendications 7 ou 8, et que les compositions « C1 », « C'1 », « C2 », « C3 », « C4 » et « C5 » peuvent comprendre un ou plusieurs corps gras v), en particulier selon la revendication 10.

- [Revendication 12] Procédé de traitement selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'il comprend une unique étape d'application de la composition « C1 » ou de la composition « C'1 » ou de la composition « C2 » ou de la composition « C3 » sur lesdites fibres kératiniques.
- [Revendication 13] Procédé de traitement selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'il comprend deux étapes successives d'application sur lesdites fibres kératiniques, de deux compositions différentes, de préférence de la composition « C1 » puis de la composition « C4 ».
- [Revendication 14] Procédé de traitement cosmétique des fibres kératiniques, en particulier pour le soin, le coiffage et/ou la coloration des fibres kératiniques, de préférence des cheveux, selon la revendication 11, comprenant l'application successive sur lesdites fibres kératiniques d'au moins :
 - une composition dite « C1 » ou « C'1 » ou « C2 » ;
 - une composition dite « C4 » ; puis
 - une composition dite « C5 » ;
 au moins l'une des compositions « C1 », « C'1 », « C2 », « C4 » et/ou « C5 » contenant au moins une matière colorante, en particulier selon la revendication 9, de préférence au moins un pigment, et plus préférentiellement la composition « C1 », « C'1 » ou « C2 » comprend au moins un pigment.
- [Revendication 15] Composition « C'3 » comprenant i) au moins un (co)polymère tel que défini dans une quelconque des revendications 1 à 5, ii) de l'eau, iii) au moins un agent réticulant, en particulier selon l'une quelconque des revendications 7 ou 8, et iv) au moins un actif cosmétique, en particulier selon la revendication 9, différent de la rhodamine B, de préférence, la

composition « C'3 », comprend iv) au moins une matière colorante choisie parmi les pigments, les colorants directs anionique, cationiques, zwitterioniques, neutres, non fluorescents ou fluorescents, différents de la rhodamine B et leurs mélanges, plus préférentiellement les pigments.

[Revendication 16] Utilisation cosmétique de la composition « C'3 » selon la revendication précédente, pour le traitement des fibres kératiniques, en particulier pour le soin, le coiffage et/ou la coloration des fibres kératiniques, de préférence des cheveux.

[Revendication 17] Kit ou dispositif, notamment cosmétique, à plusieurs compartiments comprenant :

- au moins un compartiment contenant au moins i) au moins un (co)polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, ii) de l'eau, et éventuellement iv) au moins un actif cosmétique, en particulier selon la revendication 9, en particulier comprenant la composition « C1 » ou « C'1' » selon la revendication 11 ;

- au moins un compartiment distinct de celui qui contient i) et contenant iii) au moins un agent réticulant, en particulier selon l'une quelconque des revendications 7 ou 8, éventuellement ii) de l'eau, et éventuellement iv) au moins un actif cosmétique, en particulier selon la revendication 9, en particulier comprenant la composition « C4 » selon la revendication 11 ; et

- optionnellement, au moins un compartiment distinct de ceux qui contiennent i) et iii), et contenant iv) au moins un actif cosmétique, en particulier selon la revendication 9, identique ou différent de celui/ceux éventuellement contenu(s) dans les compartiments comprenant i) et iii).

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 915249
FR 2214550

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		
X	JP 2009 286724 A (NIPPON SYNTHETIC CHEM IND) 10 décembre 2009 (2009-12-10)	1, 5, 9-12	A61K 8/19 A61K 8/72
Y	* abrégé * * alinéa [0001] * * alinéas [0010] - [0013] * * alinéas [0031] - [0032] * -----	2-4, 6-8, 13, 14, 16	A61K 8/97 A61Q 5/00
X	US 2006/079599 A1 (ARTHUR SAMUEL D [US]) 13 avril 2006 (2006-04-13)	15, 17	
Y	* exemples 1, 13 * * alinéas [0265] - [0266] * -----	2-4, 6-8, 13, 14, 16	
X	US 2007/048337 A1 (ARTHUR SAMUEL D [US]) 1 mars 2007 (2007-03-01)	15, 17	
Y	* alinéa [0055] * * alinéa [0109] * * exemples 1-2 * -----	2-4, 6-8, 13, 14, 16	
X	US 5 203 914 A (FUTAMI SHUNICHI [JP] ET AL) 20 avril 1993 (1993-04-20)	15, 17	
Y	* colonne 6, lignes 13-63 * * exemples 1-8 * -----	6-8, 13, 14, 16	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
X	JP 2003 237226 A (NIPPON SYNTHETIC CHEM IND) 27 août 2003 (2003-08-27)	15	A61K A61Q
Y	* exemple 1 * -----	6-8, 13, 14, 16	
Y	FR 3 117 794 A1 (OREAL [FR]) 24 juin 2022 (2022-06-24) * alinéa [0001] * * alinéas [0010] - [0021] * * alinéa [0024] * * alinéas [0104] - [0409] * * exemples 1-13 * -----	6-8, 13, 14, 16	
-/--			
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
18 juillet 2023		Ovens, Annabel	
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			

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 915249
FR 2214550

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	FR 3 117 852 A1 (OREAL [FR]) 24 juin 2022 (2022-06-24) * alinéa [0001] * * alinéas [0011] - [0015] * * alinéas [0017] - [0019] * * alinéa [0021] * * alinéas [0152] - [0412] * * exemples 1-19 * -----	6-8, 13, 14, 16	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
18 juillet 2023		Ovens, Annabel	
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	

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2214550 FA 915249**

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 **18-07-2023**
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
JP 2009286724 A	10-12-2009	JP 5091011 B2 JP 2009286724 A	05-12-2012 10-12-2009
US 2006079599 A1	13-04-2006	EP 1796745 A2 US 2006079599 A1 WO 2006042169 A2	20-06-2007 13-04-2006 20-04-2006
US 2007048337 A1	01-03-2007	AUCUN	
US 5203914 A	20-04-1993	BE 1004223 A4 CA 2044233 A1 CH 682216 A5 DE 4119205 A1 DE 69103684 T2 EP 0461586 A2 FR 2662938 A1 GB 2246787 A NL 9100995 A US 5203914 A	13-10-1992 12-12-1991 13-08-1993 12-12-1991 22-12-1994 18-12-1991 13-12-1991 12-02-1992 02-01-1992 20-04-1993
JP 2003237226 A	27-08-2003	AUCUN	
FR 3117794 A1	24-06-2022	FR 3117788 A1 FR 3117794 A1	24-06-2022 24-06-2022
FR 3117852 A1	24-06-2022	FR 3117852 A1 FR 3117855 A1	24-06-2022 24-06-2022