

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ Procédé de traitement des fibres kératiniques comprenant un composé (poly)carbodiimide, une dispersion aqueuse de particules de polymère(s) et un agent colorant.

②② Date de dépôt : 21.11.19.

③③ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : L'OREAL SA — FR.

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 28.05.21 Bulletin 21/21.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 31.12.21 Bulletin 21/52.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : LIARD ALEXIS et GRACIA MARIE.

⑦③ Titulaire(s) : L'OREAL SA.

⑦④ Mandataire(s) :



Description

Titre de l'invention : Procédé de traitement des fibres kératiniques comprenant un composé (poly)carbodiimide, une dispersion aqueuse de particules de polymère(s) et un agent colorant

[0001] La présente invention a donc pour objet un procédé de traitement des fibres kératiniques, comprenant l'application sur les fibres kératiniques d'une composition (C) comprenant au moins un composé (poly)carbodiimide, au moins une dispersion aqueuse de particules de polymère(s) choisi(s) parmi les polyuréthanes, les polymères acryliques, et leurs mélanges, optionnellement au moins une silicone, et au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges.

[0002] La présente invention a également pour objet un dispositif de traitement des fibres kératiniques.

Domaine technique

[0003] Dans le domaine de la coloration des fibres kératiniques, en particulier humaines, il est déjà connu de colorer des fibres kératiniques par différentes techniques à partir de colorants directs ou de pigments pour des colorations non permanentes ou de pré-curseurs de colorant pour des colorations permanentes.

[0004] Il existe essentiellement trois types de procédé de coloration des cheveux :

[0005] a) la coloration dite permanente qui a pour fonction d'apporter une modification sensible de la couleur naturelle et qui met en œuvre des colorants d'oxydation qui pénètrent dans la fibre du cheveu et forme le colorant par un processus de condensation oxydative ;

[0006] b) la coloration non-permanente, semi-permanente ou directe, qui ne met pas en œuvre le processus de condensation oxydative et résiste à 4 ou 5 shampooings ; consiste à teindre les fibres kératiniques avec des compositions tinctoriales contenant des colorants directs.

[0007] c) la coloration temporaire qui donne lieu à une modification de la couleur naturelle de la chevelure qui tient d'un shampooing à l'autre et qui sert à embellir ou corriger une nuance déjà obtenue. On peut également l'assimiler à un procédé « de maquillage ».

[0008] Pour ce dernier type de coloration, il est connu d'utiliser des polymères colorés formés par greffage d'un ou plusieurs colorants de nature azoïque, triphényl-méthanique, azinique, indoaminique ou anthraquinonique sur une chaîne polymère. Ces polymères colorés ne sont pas totalement satisfaisants notamment au niveau de l'homogénéité de la coloration obtenue, de sa résistance, sans compter les problèmes liés à leur fabrication et notamment à leur reproductibilité.

[0009] Une autre méthode de coloration consiste à utiliser des pigments. En effet,

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

[0010] De plus, les compositions de coloration temporaire du cheveu peuvent également conduire à un toucher des cheveux qui n'est pas naturel et/ou n'est pas cosmétique, les cheveux ainsi colorés pouvant manquer de douceur et/ou de souplesse et/ou d'individualisation notamment.

[0011] En outre, il n'existe pas de compositions démaquillantes efficaces pour démaquiller ce type de composition de coloration temporaire lorsqu'elle est rémanente aux shampoings.

[0012] Il subsiste donc le besoin de disposer d'un procédé de traitement des fibres kératiniques, notamment des cheveux qui présente l'avantage d'obtenir un gainage coloré homogène et lisse sur les cheveux, ainsi que des cheveux parfaitement individualisés tout en formant un revêtement rémanent aux shampoings et aux diverses agressions que peuvent subir les cheveux tels que le brossage et/ou les frottements sans dégradation des cheveux. Il existe aussi le besoin de pouvoir éliminer ce gainage coloré lorsqu'on le souhaite.

[0013] Ainsi, le but de la présente invention est de mettre au point un procédé de traitement des fibres kératiniques, notamment des cheveux qui présente l'avantage d'obtenir un gainage coloré homogène et lisse sur les cheveux, ainsi que des cheveux parfaitement individualisés tout en formant un revêtement rémanent aux shampoings et aux diverses agressions que peuvent subir les cheveux tels que le brossage et/ou les frottements sans dégradation des cheveux. Avantageusement, le gainage coloré peut être éliminé aisément lorsqu'on le souhaite.

Exposé de l'invention

[0014] La présente invention a donc pour objet un procédé de traitement des fibres kératiniques, comprenant l'application sur les fibres kératiniques d'une composition (C) comprenant :

- a) au moins un composé (poly)carbodiimide,
- b) au moins une dispersion aqueuse de particules de polymère(s) choisi(s) parmi les polyuréthanes, les polymères acryliques, et leurs mélanges,
- c) optionnellement au moins une silicone, et,
- d) au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges.

- [0015] La présente invention concerne également un dispositif de traitement des fibres kératiniques, comprenant un ou plusieurs compartiments contenant :
- dans un premier compartiment (E1), une composition (C) telle que définie précédemment; et
 - optionnellement, dans un deuxième compartiment (E2), une composition (D) telle que définie ci-après.
- [0016] Dans une variante de l'invention, la composition (C) est obtenue par mélange extemporané au moment de l'emploi d'au moins une composition (C1) comprenant a) au moins un composé (poly)carbodiimide, d'au moins une composition (C2) comprenant b) au moins une dispersion aqueuse de particules de polymère(s) choisi(s) parmi les polyuréthanes, les polymères acryliques, et leurs mélanges, l'une et/ou l'autre des compositions (C1) et (C2) comprenant c) optionnellement au moins une silicone, et d) au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges.
- [0017] Ainsi, la présente invention concerne également un dispositif de traitement des fibres kératiniques, comprenant plusieurs compartiments contenant :
- dans un premier compartiment (F1), une composition (C1) comprenant a) au moins un composé (poly)carbodiimide;
 - dans un deuxième compartiment (F2), une composition (C2) comprenant b) au moins une dispersion aqueuse de particules de polymère(s) choisi(s) parmi les polyuréthanes, les polymères acryliques, et leurs mélanges, l'une et/ou l'autre des compositions (C1) et (C2) comprenant c) optionnellement au moins une silicone, et d) au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges, et,
 - optionnellement, dans un troisième compartiment (F3), une composition (D) telle que définie ci-après.
- [0018] Par l'utilisation de ce procédé de traitement sur les fibres kératiniques, on obtient sur les cheveux des gainages colorés permettant d'obtenir une coloration visible sur tous types de cheveux de façon rémanente aux shampoings tout en préservant les qualités physiques des fibres kératiniques. Un tel gainage peut être résistant aux agressions extérieures que peuvent subir les cheveux telles que le brushing et la transpiration. Il permet en particulier d'obtenir un dépôt lisse et homogène.
- [0019] Par ailleurs, ce procédé permet d'obtenir des cheveux parfaitement individualisés, pouvant être coiffés sans problème avec de bonnes propriétés cosmétiques, notamment en termes de douceur et de toucher.
- [0020] Avantageusement, le gainage coloré ainsi obtenu peut-être éliminé aisément à l'aide d'une composition démaquillante
- [0021] On entend par « *cheveux individualisés* » des cheveux qui, après application de la

composition (C) et séchage, ne sont pas collés (ou sont tous séparés les uns des autres) entre eux et ne forment donc pas des amas de cheveux.

[0022] Par « *coloration rémanente au shampoing* » on entend au sens de la présente invention que la coloration obtenue persiste après un shampoing, de préférence après 3 shampoings, plus préférentiellement après 5 shampoings.

[0023] Par « *fibres kératiniques* », on entend particulièrement les fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, les cils, sourcils, et les poils, préférentiellement les cheveux, les sourcils et les cils, encore plus préférentiellement les cheveux.

[0024] L'expression « *au moins un* » signifie un ou plusieurs.

[0025] L'invention n'est pas limitée aux exemples illustrés. Les caractéristiques des différents exemples peuvent notamment se combiner au sein de variantes non illustrées.

[0026] Au sens de la présente invention et sauf indication contraire,

- un radical « *alkyle* » désigne un radical hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié saturé contenant de 1 à 24 atomes de carbone, particulièrement de 1 à 20 atomes de carbone, plus particulièrement de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence en C₁-C₆, encore plus préférentiellement en C₂-C₄. Par exemple, le groupe alkyle représente un méthyl, un éthyle, un propyle, un isopropyle, un butyle, un isobutyle, un tert-butyle, un pentyle, un isopentyle, un hexyle, un isohexyle, un heptyl, un octyle, un nonyle ou un décyle ; de préférence méthyl, éthyl, ou propyl;

- un radical « *aminoalkyle* » désigne un radical alkyle tel que défini précédemment, ledit radical alkyle comprenant un groupement NH₂ ;

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

- un radical « *alkylène* » désigne un groupe alkyle divalent avec « *alkyle* » tel que défini précédemment préférentiellement en C₂-C₄, linéaire ou ramifié, tel que méthylène, éthylène, ou propylène ;

- un radical « *cycloalkyle* » ou « *alicycloalkyle* » désigne un groupe hydrocarboné cyclique saturé mono ou bicyclique, de préférence monocyclique, comprenant de 1 à 3 cycles, de préférence 2 cycles, et comprenant de 3 à 24 atomes de carbone, en particulier comprenant de 3 à 20 atomes de carbone, plus particulièrement de 3 à 13 atomes de carbone, encore plus particulièrement de 3 à 12 atomes de carbone, de préférence entre 5 et 10 atomes de carbone, tel que cyclopropyle, cyclopentyle, cyclohexyle, cycloheptyle, ou norbornyle, en particulier cyclopropyle, cyclopentyle ou un cyclohexyle. étant entendu que le radical cycloalkyle peut être substitué par un ou plusieurs groupes (C₁-C₄)alkyle tel que méthyle, de préférence le radical cycloalkyle est alors un groupe isobornyle,

- un radical « *cycloalkylène* » désigne un groupe cycloalkyle divalent avec « *cy-*

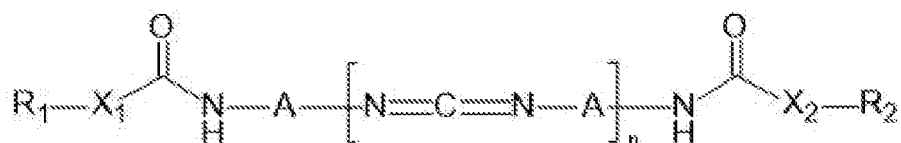
cloalkyle » tel que défini précédemment, de préférence en C₃-C₁₂ ;

- un radical « *aryle* » est un radical cyclique hydrocarboné insaturé et aromatique, comprenant de 6 à 14 atomes de carbones, de préférence entre 6 et 12 atomes de carbone, mono/ bi/ ou tri/cyclique, fusionné ou non, de préférence le groupe aryle comprend 1 cycle à 6 atomes de carbone tel que phényle, naphthyle, , anthryl, phenanthryl et biphényle, étant entendu que le radical aryle peut être substitué par un ou plusieurs groupes (C₁-C₄)alkyle tel que méthyle, de préférence tolyle, xyle, ou méthyl-naphthyl, de préférence le groupe aryle représente phényle;
- un radical « *arylène* » est un radical aryle divalent avec « *aryle* » tel que défini précédemment de préférence arylène représente phénylène ;
- un radical « *hétérocyclique* » désigne un radical hydrocarboné mono ou polycyclique, saturé ou insaturé, non aromatique ou aromatique, comprenant un ou plusieurs hétéroatomes de préférence de 1 à 5 atomes choisis parmi O, S ou N, comportant de 3 à 20 chaînons de préférence entre 5 et 10 chaînons tel que imidazolyl, de pyrrolyl et de furanyl ;
- un radical « *hétérocycloalkylène* » est un groupement hétérocyclique divalent avec « *hétérocyclique* » tel que défini précédemment ;
- un radical « *aryloxy* » désigne un radical aryle-oxy ou aryle-O- avec « *aryle* » tel que défini précédemment ;
- un radical « *alcoxy* » désigne un radical alkyle-oxy ou alkyle-O- avec « *alkyle* », tel que défini précédemment ;
- un radical « *acyloxy* » désigne un radical ester R-C(O)-O- avec R un groupe alkyle tel que défini précédemment.

- [0027] Le procédé de traitement des fibres kératiniques selon l'invention est de préférence un procédé de coloration des fibres kératiniques telles que les cheveux.
- [0028] **Composé (Poly)carbodiimide :**
- [0029] La composition (C) selon l'invention comprend au moins un composé (poly)carbodiimide.
- [0030] La composition peut comprendre au moins deux composés (poly)carbodiimide distincts, présents en mélange dans la composition.
- [0031] On entend par « *composé (poly)carbodiimide* » un composé comprenant un ou plusieurs groupement(s) carbodiimide, de préférence au moins deux groupements carbodiimide, plus préférentiellement au moins trois groupements carbodiimide, en particulier le nombre de groupements carbodiimides ne dépasse pas 200, de préférence 150, plus préférentiellement 100.
- [0032] On entend par « *groupement carbodiimide* » une fraction triatomique linéaire divalente de formule générale - (N=C=N) -.
- [0033] Selon un mode de réalisation particulier, le composé (poly)carbodiimide est choisi

parmi les composés de formule (I) suivante :

[0034] [Chem.1]

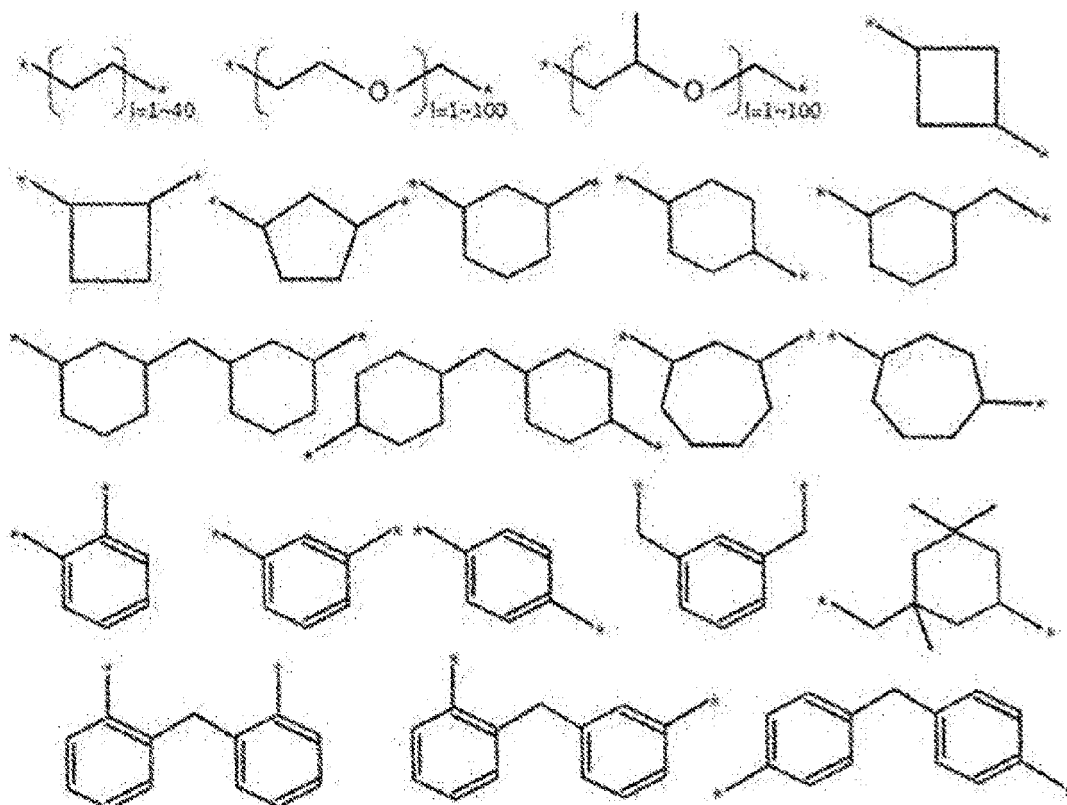


(I)

[0035] Formule (I) dans laquelle :

- X_1 et X_2 représentent, indépendamment, un atome d'oxygène O, un atome de soufre S ou un groupement NH ,
- R_1 et R_2 représentent indépendamment un radical hydrocarboné, de préférence alkyle, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s),
- n désigne un nombre entier allant de 1 à 100, et
- A est un monomère choisi parmi les composés ci-dessous :

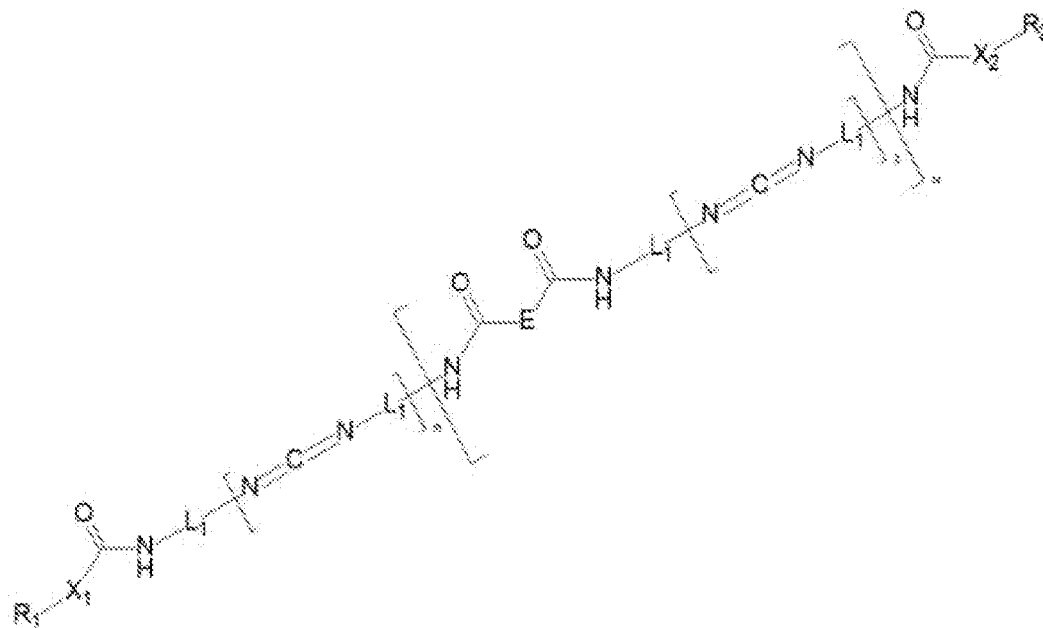
[0036] [Chem.2]



[0037] De préférence, le composé (poly)carbodiimide est choisi parmi les composés de formule (II) suivante :

[0038]

[Chem.3]



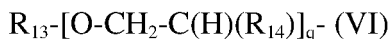
(II)

[0039] Formule (II) dans laquelle :

- X_1 et X_2 représentent, indépendamment, un atome d'oxygène O, un atome de soufre S ou un groupement NH ;
- R_1 et R_2 représentent indépendamment un radical hydrocarboné éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s),
- n et z désignent un nombre entier allant de 1 à 20, avec $n+z \geq 2$ et w désigne un nombre entier allant de 1 à 3 ;
- L_1 représente indépendamment un radical hydrocarboné aliphatique divalent en $C_1 - C_{18}$, un radical cycloalkylène en $C_3 - C_{15}$, un groupement hétérocycloalkylène en $C_3 - C_{12}$, ou un groupement arylène en $C_6 - C_{14}$, et leurs mélanges ;
- E représente indépendamment un groupement choisi parmi :
 - $-O-R_3-O-$; $-S-R_4-S-$; $-R_5-N(R_6)-R_4-N(R_6)-R_5-$;
 dans lequel R_3 et R_4 représentent indépendamment un radical hydrocarboné divalent éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s) ;
- R_5 représente indépendamment une liaison covalente ou un radical hydrocarboné saturé divalent, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s) ;
- R_6 représente indépendamment un atome d'hydrogène, ou un radical hydrocarboné éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s).

[0040] On entend par « *radical hydrocarboné* » un radical saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié ayant de 1 à 300 atomes de carbone, de préférence de 1 à 250 atomes de carbone, plus préférentiellement de 1 à 200 atomes de carbone. De préférence, le radical hydrocarboné est un radical linéaire et saturé.

- [0041] Le radical hydrocarboné peut comprendre un ou plusieurs groupements cycliques.
- [0042] Le radical hydrocarboné peut être interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), en particulier choisi parmi O, S ou N et/ou substitué par un ou plusieurs cation(s), anion(s), ou zwitterion(s) ou groupe(s) cationique(s) tels qu'ammonium, groupe(s) anionique(s) tel que carboxylate, ou zwitterionique(s), et/ou comprenant un ion métallique pouvant être incorporé sous forme d'un sel.
- [0043] On entend par « *hétéroatome(s)* » un atome d'oxygène O, de soufre S ou d'azote N, ainsi que les atomes d'halogène tels que Cl, F, Br et I. Si l'hétéroatome est inclus dans la chaîne du radical hydrocarboné, l'hétéroatome est de préférence choisi parmi les atomes d'oxygène O, de soufre S ou d'azote N.
- [0044] De préférence, X_1 et X_2 représentent indépendamment un atome d'oxygène.
- [0045] De préférence, R_1 et R_2 , sont choisis indépendamment parmi les dialkylaminoalcools, les esters alkylés d'acide hydroxycarboxylique et les éthers monoalkylés de (poly)alkylèneglycol, dans lesquels un groupement hydroxy a été retiré, et leurs mélanges.
- [0046] Selon un mode de réalisation préféré, R_1 et R_2 sont choisis indépendamment parmi les groupements (i) à (iv) suivants :
- [0047] (i) le composé de formule (III) suivante :
- [0048] [Chem. 4]
 $R_7-O-C(O)-C(R_8)(H)-$ (III)
- [0049] dans laquelle R_7 représente un groupe alkyle en C_1-C_3 , et R_8 représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_3 , de préférence, R_7 est un méthyl et R_8 est un atome d'hydrogène ou un méthyl.
- [0050] (ii) le composé de formule (IV) suivante :
- [0051] [Chem. 5]
 $R_9-[O-CH_2-C(H)(R_{10})]_p-$ (IV)
- [0052] dans laquelle R_9 représente un groupe alkyle en C_1-C_4 , R_{10} représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyl en C_1-C_4 et p désigne un nombre entier allant de 1 à 3 ; de préférence, R_9 est un méthyl, éthyl ou butyl et R_{10} est un atome d'hydrogène ou un méthyl et p est égal à 1.
- [0053] (iii) le composé de formule (V) suivante :
- [0054] [Chem. 6]
 $(R_{11})_2N-CH_2-C(H)(R_{12})-$ (V)
- [0055] dans laquelle R_{11} représente un groupe alkyle en C_1-C_4 et R_{12} représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyl en C_1-C_4 ; de préférence, R_{11} est un méthyl, éthyle ou butyle et R_{12} est un atome d'hydrogène ou un méthyl.
- [0056] (iv) le composé de formule (VI) suivante :
- [0057] [Chem. 7]

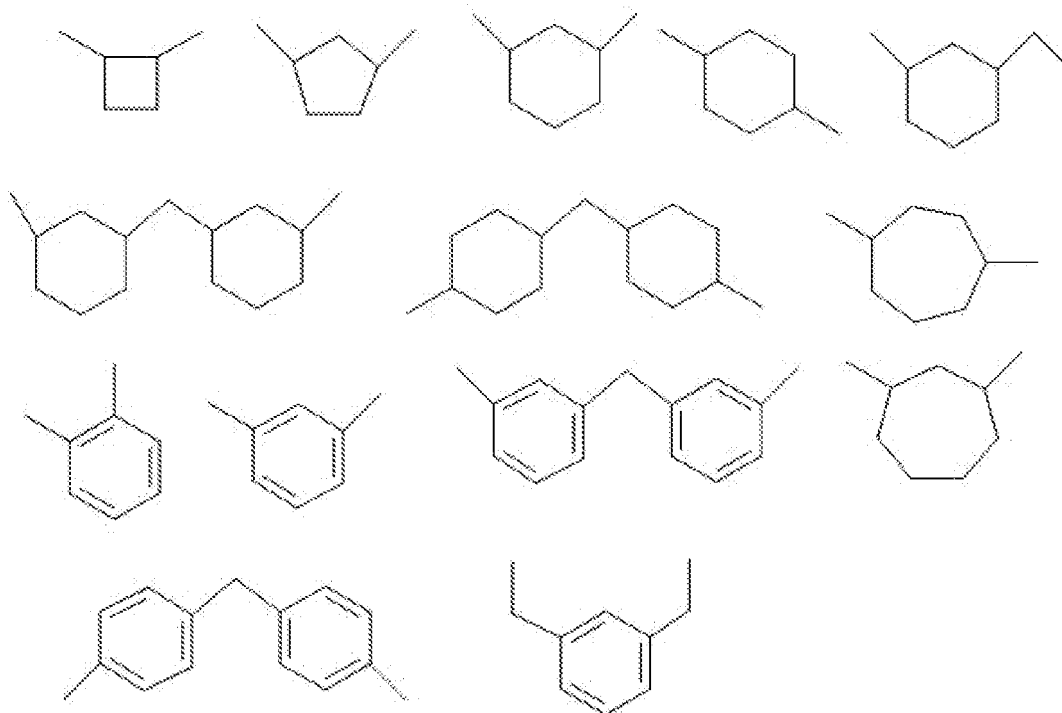


- [0058] dans laquelle R_{13} représente un groupe alkyle en C_1-C_4 ou un phényle, R_{14} représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyl en C_1-C_4 et q désigne un nombre entier allant de 4 à 30 ; de préférence, R_{13} est un méthyl, éthyle ou butyle et R_{14} est un atome d'hydrogène ou un méthyl.
- [0059] De préférence, R_1 et R_2 représentent indépendamment un composé de formule (VI) dans laquelle R_{13} représente un groupe alkyle en C_1-C_4 ou un phényle, de préférence un groupe alkyle en C_1-C_4 , plus préférentiellement un méthyl, R_{14} représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyl en C_1-C_4 , de préférence un atome d'hydrogène et q désigne un nombre entier allant de 4 à 30.
- [0060] Selon un mode de réalisation alternatif, R_1 et R_2 sont différents et un des radicaux R_1 ou R_2 représente un composé de formule (IV) telle que décrite ci-dessus et l'autre radical R_1 ou R_2 représente un composé de formule (VI) telle que décrite ci-dessus.
- [0061] De préférence, dans la formule (IV), R_9 est un méthyl, éthyle ou butyle et R_{10} est un atome d'hydrogène ou un méthyl et p est égal à 1.
- [0062] De préférence, dans la formule (VI), R_{13} est un méthyl, éthyle ou butyle et R_{14} est un atome d'hydrogène ou un méthyl et q désigne un nombre entier allant de 4 à 30.
- [0063] Selon un autre mode de réalisation alternatif, R_1 et R_2 sont identiques et représentent un composé de formule (VI) dans laquelle R_{13} représente un groupe alkyle en C_1-C_4 ou un phényle, de préférence un groupe alkyle en C_1-C_4 , plus préférentiellement un méthyl, R_{14} représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyl en C_1-C_4 , de préférence un atome d'hydrogène et q désigne un nombre entier allant de 4 à 30.
- [0064] De préférence, n désigne un nombre entier allant de 1 à 20, plus préférentiellement de 2 à 20.
- [0065] De préférence, z désigne un nombre entier allant de 1 à 20, plus préférentiellement de 2 à 20.
- [0066] De préférence, w est égal à 1.
- [0067] De préférence, w est égal à 1, $n+z$ désigne un nombre entier allant de 4 à 10.
- [0068] De préférence, L_1 est choisi parmi un radical hydrocarboné aliphatique divalent en C_1-C_{18} tel que le méthylène, l'éthylène, et le propylène, un radical cycloalkylène en C_3-C_{15} tel que le cyclopentylène, le cycloheptylène, et le cyclohexylène, un groupement hétérocycloalkylène en C_3-C_{12} tel que l'imidazolène, le pyrrolène et le furanylène, ou un groupement arylène en C_6-C_{14} tel que le phénylène, et leurs mélanges.
- [0069] Par exemple, L_1 peut être choisi parmi un radical dérivé du tolylène diisocyanate, de l'hexaméthylène diisocyanate, du xylylène diisocyanate, du 2,2,4-triméthylhexaméthylène diisocyanate, du 1,12-diisocyanate dodécane, du norbornane diisocyanate, du 2,4-bis-(8-isocyanateoctyle)-1,3-dioctylcyclobutane, le 4,4'-dicyclohexylmethane diisocyanate, le tetramethylxylylène diisocyanate,

l'isophorone diisocyanate, le 1,5-naphthylène diisocyanate, le 4,4'-diphénylméthane diisocyanate, le 4,4'-diphényldiméthylméthane diisocyanate et le phénylène diisocyanate et leurs mélanges.

[0070] De préférence, **L**₁ est choisi parmi un radical cycloalkylène en C₃-C₁₅, ou un groupement arylène en C₆-C₁₄ et leurs mélanges, tels que les composés de formule (VII) suivante :

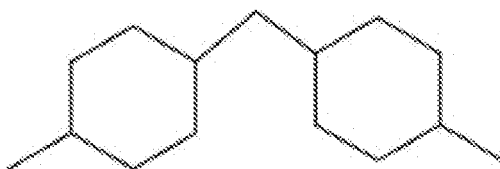
[0071] [Chem.8]



(VII)

[0072] De préférence, **L₁** est le 4,4-dicyclohexylène méthane correspondant à la formule (VIII) suivante :

[0073] [Chem.9]

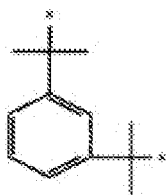


(VIII)

[0074] Selon un autre mode de réalisation, lorsque **L**₁ est un groupement arylène en C₆-C₁₄, **L**₁ n'est pas le radical m-tetraméthylxylène représenté par la formule (IX) suivante :

[0075]

[Chem.10]



(IX)

[0076] Comme indiqué précédemment, **E** représente indépendamment un groupement choisi parmi :

- $-O-R_3-O-$; $-S-R_4-S-$; $-R_5-N(R_6)-R_4-N(R_6)-R_5-$;
dans lequel **R**₃ et **R**₄ représentent indépendamment un radical hydrocarboné divalent éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s) ;
- **R**₅ représente indépendamment une liaison covalente ou un radical hydrocarboné saturé divalent, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s) ; et
- **R**₆ représente indépendamment un atome d'hydrogène, ou un radical hydrocarboné éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s).

[0077] De préférence, **R**₃ et **R**₄ sont choisis indépendamment parmi un radical arylène en C₆-C₁₄ tel que le phénylène, un radical cycloalkylène en C₃-C₁₂ tel que le cyclopropylène et le cyclobutylène, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C₁-C₁₈ tel que le méthylène et l'éthylène, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s) et leurs mélanges.

[0078] Plus préférentiellement, **R**₃ et **R**₄ sont choisis indépendamment parmi un radical alkylène linéaire ou ramifié en C₁-C₁₈ tel que méthylène, butylène, propylène, éthylène, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s).

[0079] De préférence, lorsque **R**₅ n'est pas une liaison covalente, **R**₅ est choisi parmi un radical arylène en C₆-C₁₄ tel que le phénylène, un radical cycloalkylène en C₃-C₁₂ tel que le cyclopropylène et le cyclobutylène, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C₁-C₁₈ tel que le méthylène et l'éthylène, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges.

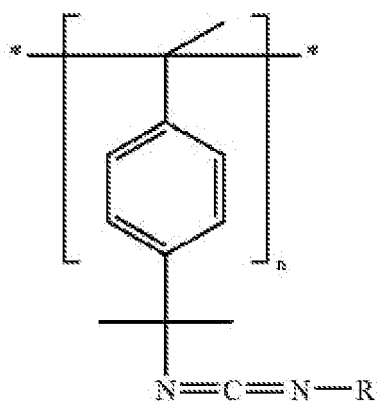
[0080] De préférence, **R**₆ est choisi parmi un radical arylène en C₆-C₁₄ tel que le phénylène, un radical cycloalkylène en C₃-C₁₂ tel que le cyclopropylène et le cyclobutylène, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C₁-C₁₈ tel que le méthylène et l'éthylène, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges.

[0081] De préférence, **E** représente un groupement $-O-R_3-O-$ dans lequel **R**₃ est choisi parmi un radical arylène en C₆-C₁₄, un radical cycloalkylène en C₃-C₁₂, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C₁-C₁₈, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges.

[0082] Plus préférentiellement, **E** représente un groupement -O-R₃-O- dans lequel **R**₃ représente un radical alkylène linéaire ou ramifié en C₁-C₁₈ tel que méthylène, butylène, propylène, éthylène, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s).

[0083] Selon un mode de réalisation particulier, le composé (poly)carbodiimide est un copolymère dérivé d'alpha-méthylstyryl-isocyanates de formule (X) suivante :

[0084] [Chem.11]



(X)

[0085] Dans laquelle R représente indépendamment un groupe alkyle ayant de 1 à 24 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle ayant de 3 à 24 atomes de carbone ou un groupe aryle ayant de 6 à 24 atomes de carbone, et,

- n désigne un nombre entier allant de 2 à 100.

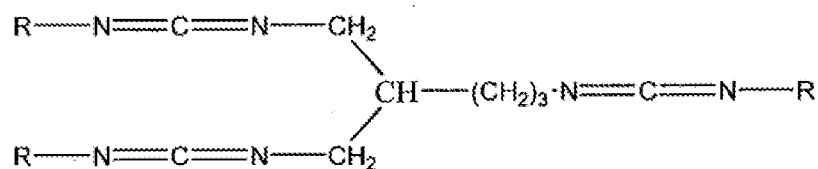
[0086] Dans ce mode de réalisation, le terme « groupe alkyle » est tel que défini précédemment.

[0087] Dans ce mode de réalisation, le terme « groupe cycloalkyle » est tel que défini précédemment.

[0088] Dans ce mode de réalisation, n peut désigner un nombre entier allant de 2 à 50, de préférence de 3 à 30, plus préférentiellement de 5 à 10.

[0089] Selon un autre mode de réalisation particulier, le composé (poly)carbodiimide est un composé de formule (XI) suivante :

[0090] [Chem.12]



(XI)

[0091] Dans laquelle R représente indépendamment un groupe alkyl ayant de 1 à 24 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle ayant de 3 à 24 atomes de carbone, ou un groupe

aryle ayant de 6 à 24 atomes de carbone.

[0092] Le « groupe alkyle », le « groupe cycloalkyle » et le « groupe aryle » sont tels que définis précédemment.

[0093] Selon un mode de réalisation préféré, le composé (poly)carbodiimide est choisi parmi les composés de formule (I) ou de formule (II) dans laquelle :

- $\mathbf{X}_1$ et $\mathbf{X}_2$ représentent indépendamment un atome d'oxygène ;
- $\mathbf{R}_1$ et $\mathbf{R}_2$, sont choisis indépendamment parmi les dialkylaminoalcools, les esters alkyls d'acide hydroxycarboxylique et les éthers monoalkyliques de (poly)alkylèneglycol, dans lesquels un groupement hydroxy a été retiré, et leurs mélanges, de préférence, des éthers monoalkyliques de (poly)alkylèneglycol, dans lesquels un groupement hydroxy a été retiré, plus préférentiellement, le composé de formule (VI) tel que décrit précédemment dans laquelle $\mathbf{R}_{13}$ représente un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ ou un phényle, de préférence un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, plus préférentiellement un méthyl, $\mathbf{R}_{14}$ représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyl en $\text{C}_1\text{-C}_4$, de préférence un atome d'hydrogène et q désigne un nombre entier allant de 4 à 30 ;
- n et z , lorsqu'ils sont présents, désignent un nombre entier allant de 1 à 20, avec $n+z \geq 2$ et w est égal à 1 ;
- $\mathbf{L}_1$, lorsqu'il est présent, est choisi parmi un radical hydrocarboné aliphatique divalent en $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, un radical cycloalkylène en $\text{C}_3\text{-C}_{15}$, un groupement hétérocycloalkylène en $\text{C}_3\text{-C}_{12}$, ou un groupement arylène en $\text{C}_6\text{-C}_{14}$, et leurs mélanges, de préférence, un radical cycloalkylène en $\text{C}_3\text{-C}_{15}$;
- $\mathbf{A}$, lorsqu'il est présent, est choisi parmi un radical hydrocarboné aliphatique divalent en $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, un radical cycloalkylène en $\text{C}_3\text{-C}_{15}$, un groupement hétérocycloalkylène en $\text{C}_3\text{-C}_{12}$, ou un groupement arylène en $\text{C}_6\text{-C}_{14}$, et leurs mélanges, de préférence, un radical cycloalkylène en $\text{C}_3\text{-C}_{15}$;
- $\mathbf{E}$, lorsqu'il est présent, représente indépendamment un groupement choisi parmi :
 - $-\text{O}-\mathbf{R}_3-\text{O}-$; $-\text{S}-\mathbf{R}_4-\text{S}-$; $-\mathbf{R}_5-\text{N}(\mathbf{R}_6)-\mathbf{R}_4-\text{N}(\mathbf{R}_6)-\mathbf{R}_5-$;
 dans lequel $\mathbf{R}_3$ et $\mathbf{R}_4$ sont choisis indépendamment parmi un radical arylène en $\text{C}_6\text{-C}_{14}$, un radical cycloalkylène en $\text{C}_3\text{-C}_{12}$, un radical alkylène linéaire ou ramifié en $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges ;
- lorsque $\mathbf{R}_5$ n'est pas une liaison covalente, $\mathbf{R}_5$, lorsqu'il est présent, est choisi parmi un radical arylène en $\text{C}_6\text{-C}_{14}$, un radical cycloalkylène en $\text{C}_3\text{-C}_{12}$, un radical alkylène linéaire ou ramifié en $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges ; et
- $\mathbf{R}_6$, lorsqu'il est présent, est choisi parmi un radical arylène en $\text{C}_6\text{-C}_{14}$, un radical cycloalkylène en $\text{C}_3\text{-C}_{12}$, un radical alkylène linéaire ou ramifié en $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges.

[0094] De préférence, le composé (poly)carbodiimide est choisi parmi les composés de

formule (II) dans laquelle :

- $\mathbf{X}_1$ et $\mathbf{X}_2$ représentent indépendamment un atome d'oxygène ;
- $\mathbf{R}_1$ et $\mathbf{R}_2$, sont choisis indépendamment parmi les dialkylaminoalcools, les esters alkylés d'acide hydroxycarboxylique et les éthers monoalkyliques de (poly)alkylèneglycol, dans lesquels un groupement hydroxy a été retiré, et leurs mélanges ;
- n et z désignent un nombre entier allant de 1 à 20, avec $n+z \geq 2$ et w est égal à 1 ;
- $\mathbf{L}_1$ est choisi parmi un radical hydrocarboné aliphatique divalent en $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, un radical cycloalkylène en $\text{C}_3\text{-C}_{15}$, un groupement hétérocycloalkylène en $\text{C}_3\text{-C}_{12}$, ou un groupement arylène en $\text{C}_6\text{-C}_{14}$, et leurs mélanges ;
- $\mathbf{E}$ représente indépendamment un groupement choisi parmi :
 - $-\text{O-R}_3\text{-O-}$; $-\text{S-R}_4\text{-S-}$; $-\text{R}_5\text{-N(R}_6\text{)-R}_4\text{-N(R}_6\text{)-R}_5\text{-}$;
 dans lequel $\mathbf{R}_3$ et $\mathbf{R}_4$ sont choisis indépendamment parmi un radical arylène en $\text{C}_6\text{-C}_{14}$, un radical cycloalkylène en $\text{C}_3\text{-C}_{12}$, un radical alkylène linéaire ou ramifié en $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges ;
 - lorsque $\mathbf{R}_5$ n'est pas une liaison covalente, $\mathbf{R}_5$ est choisi parmi un radical arylène en $\text{C}_6\text{-C}_{14}$, un radical cycloalkylène en $\text{C}_3\text{-C}_{12}$, un radical alkylène linéaire ou ramifié en $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges ;
 et
 - $\mathbf{R}_6$ est choisi parmi un radical arylène en $\text{C}_6\text{-C}_{14}$, un radical cycloalkylène en $\text{C}_3\text{-C}_{12}$, un radical alkylène linéaire ou ramifié en $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges.

[0095] Plus préférentiellement, le composé (poly)carbodiimide est choisi parmi les composés de formule (II) dans laquelle :

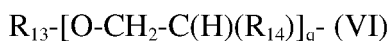
- $\mathbf{X}_1$ et $\mathbf{X}_2$ représentent indépendamment un atome d'oxygène ;
- $\mathbf{R}_1$ et $\mathbf{R}_2$, sont indépendamment des éthers monoalkyliques de (poly)alkylèneglycol, dans lesquels un groupement hydroxy a été retiré ;
- n et z désignent un nombre entier allant de 1 à 20, avec $n+z \geq 2$ et w est égal à 1 ;
- $\mathbf{L}_1$ est un radical cycloalkylène en $\text{C}_3\text{-C}_{15}$;
- $\mathbf{E}$ représente indépendamment un groupement choisi parmi :
 - $-\text{O-R}_3\text{-O-}$; $-\text{S-R}_4\text{-S-}$; $-\text{R}_5\text{-N(R}_6\text{)-R}_4\text{-N(R}_6\text{)-R}_5\text{-}$;
 dans lequel $\mathbf{R}_3$ et $\mathbf{R}_4$ sont choisis indépendamment parmi un radical arylène en $\text{C}_6\text{-C}_{14}$, un radical cycloalkylène en $\text{C}_3\text{-C}_{12}$, un radical alkylène linéaire ou ramifié en $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges ;
 - lorsque $\mathbf{R}_5$ n'est pas une liaison covalente, $\mathbf{R}_5$ est choisi parmi un radical arylène en $\text{C}_6\text{-C}_{14}$, un radical cycloalkylène en $\text{C}_3\text{-C}_{12}$, un radical alkylène linéaire ou ramifié en $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges ; et

- **R**₆ est choisi parmi un radical arylène en C₆-C₁₄, un radical cycloalkylène en C₃-C₁₂, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C₁-C₁₈, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges.

[0096] Encore plus préférentiellement, le composé (poly)carbodiimide est choisi parmi les composés de formule (II) dans laquelle :

- **X**₁ et **X**₂ représentent indépendamment un atome d'oxygène ;
- **R**₁ et **R**₂, représentent indépendamment le composé de formule (VI) suivante :

[0097] [Chem. 13]



[0098] dans laquelle **R**₁₃ représente un groupe alkyle en C₁-C₄ ou un phényle, de préférence un groupe alkyle en C₁-C₄, plus préférentiellement un méthyl, **R**₁₄ représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyl en C₁-C₄, de préférence un atome d'hydrogène et **q** désigne un nombre entier allant de 4 à 30 ;

- **n** et **z** désignent un nombre entier allant de 2 à 20, avec **n+z** allant de 4 à 10 et **w** est égal à 1 ;

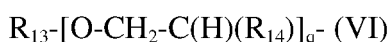
- **L**₁ est un radical cycloalkylène en C₃-C₁₅ tel que le cyclopentylène, le cycloheptylène, le cyclohexylène et le 4,4-dicyclohexylène méthane; et

- **E** représente un groupement -O-**R**₃-O- dans lequel **R**₃ est choisi parmi un radical arylène en C₆-C₁₄, un radical cycloalkylène en C₃-C₁₂, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C₁-C₁₈, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges .

[0099] Encore plus préférentiellement, le composé (poly)carbodiimide est choisi parmi les composés de formule (I) dans laquelle :

- **X**₁ et **X**₂ représentent indépendamment un atome d'oxygène ;
- **R**₁ et **R**₂, représentent indépendamment le composé de formule (VI) suivante :

[0100] [Chem. 14]



[0101] dans laquelle **R**₁₃ représente un groupe alkyle en C₁-C₄ ou un phényle, de préférence un groupe alkyle en C₁-C₄, plus préférentiellement un méthyl, **R**₁₄ représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyl en C₁-C₄, de préférence un atome d'hydrogène et **q** désigne un nombre entier allant de 4 à 30 ;

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

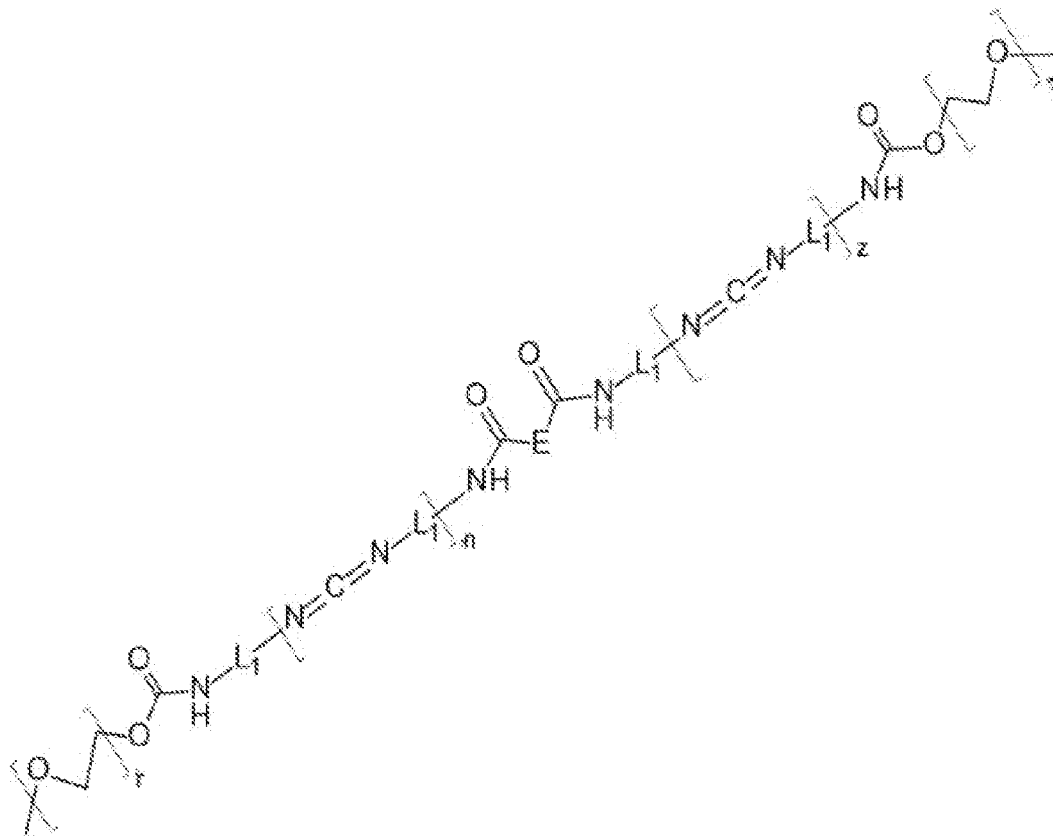
- **L**₁ est un radical cycloalkylène en C₃-C₁₅ tel que le cyclopentylène, le cycloheptylène, le cyclohexylène, le 4,4-dicyclohexylène méthane, de préférence le 4,4-dicyclohexylène méthane; et

- **E** représente un groupement -O-**R**₃-O- dans lequel **R**₃ représente un radical alkylène linéaire ou ramifié en C₁-C₁₈ tel que méthylène, propylène, butylène éthylène,

, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s).

[0102] Selon un mode de réalisation préféré, le composé (poly)carbodiimide est un composé de formule (XII) suivante :

[0103] [Chem.15]



(XII)

[0104] Dans laquelle L_1 est le 4,4-dicyclohexylène méthane, n et z désignent un nombre entier allant de 1 à 20, avec $n+z$ allant de 4 à 10, E représente un groupement $-O-R_3-O-$ dans lequel R_3 représente un radical alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_{18} tel que méthylène, propylène, butylène éthylène, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et r et s désignent un nombre entier allant de 4 à 30.

[0105] La quantité totale du ou des composé (poly)carbodiimide, présents dans la composition selon l'invention, va de préférence de 0,01 à 40% en poids, plus préférentiellement de 0,1 à 30% en poids, mieux de 0,5 à 25% en poids, mieux encore de 1 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition (C).

[0106] **Dispersion aqueuse de particules de polymères :**

[0107] La composition selon l'invention comprend au moins une dispersion aqueuse de particules de polymère(s) choisi(s) parmi les polyuréthanes, les polymères acryliques, et leurs mélanges.

[0108] La ou les dispersions peuvent être de simples dispersions dans le milieu aqueux de la

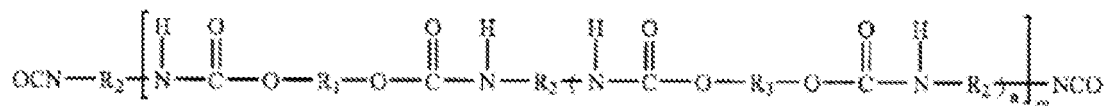
composition cosmétique. A titre de cas particulier de dispersions, on peut citer les latex.

[0109] La ou les dispersions aqueuses de particules de polymères peuvent être choisies parmi les dispersions aqueuses de particules de polyuréthane.

[0110] Plus particulièrement, le ou les polyuréthanes présents dans les dispersions aqueuses utilisées dans la présente invention sont issus de la réaction de :

[0111] - un prépolymère de formule (A) suivante :

[0112] [Chem.16]



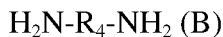
(A)

[0113] dans laquelle,

- R_1 représente un radical bivalent d'un composé dihydroxylé,
- R_2 représente un radical d'un polyisocyanate aliphatique ou cycloaliphatique,
- R_3 représente un radical d'un diol à bas poids moléculaire, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes ioniques,
- n représente un entier allant de 1 à 5, et
- m est supérieur à 1 ;

[0114] - au moins un extenseur de chaîne selon la formule (B) suivante :

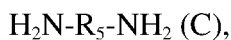
[0115] [Chem.17]



[0116] dans laquelle R_4 représente un radical alkylène ou d'oxyde d'alkylène qui n'est pas substitué par un ou plusieurs groupes ioniques ou potentiellement ioniques ; et

[0117] - au moins un extenseur de chaîne selon la formule (C) suivante :

[0118] [Chem.18]



[0119] dans laquelle R_5 représente un radical alkylène substitué par un ou plusieurs groupes ioniques ou potentiellement ioniques.

[0120] Parmi les composés dihydroxylés utilisables selon la présente invention, on peut notamment citer les composés ayant deux groupes hydroxy et un poids moléculaire en nombre d'environ 700 à environ 16 000, et de préférence d'environ 750 à environ 5000. A titre d'exemple de composés dihydroxylés ayant un haut poids moléculaire, on peut citer les polyesters de polyol, les polyéthers de polyol, les polycarbonates polyhydroxylés, les polyacétates polyhydroxylés, les polyacrylates polyhydroxylés, les polyesters d'amide polyhydroxylés, les polyalkadiènes polyhydroxylés, les polythioéthers polyhydroxylés et leurs mélanges. De préférence, les composés hydroxylés sont choisis

parmi les polyesters de polyol, les polyéthers de polyol, les polycarbonates polyhydroxylés et leurs mélanges.

[0121] Les polyisocyanates utilisables selon la présente invention sont notamment choisis parmi les diisocyanates organiques ayant un poids moléculaire d'environ 112 à 1000, et de préférence d'environ 140 à 400.

[0122] De préférence, les polyisocyanates sont choisis parmi les diisocyanates et plus particulièrement parmi ceux représentés par la formule générale $R_2(NCO)_2$, dans laquelle R_2 représente un groupe hydrocarboné aliphatique divalent ayant de 4 à 18 atomes de carbone, un groupe hydrocarboné cycloaliphatique divalent ayant de 5 à 15 atomes de carbone, un groupe hydrocarboné araliphatique divalent ayant de 7 à 15 atomes de carbone ou un groupe hydrocarboné aromatique divalent ayant 6 à 15 atomes de carbone.

[0123] De préférence, R_2 représente un diisocyanate organique. A titre d'exemple de diisocyanates organiques, on peut notamment choisir le diisocyanate de tétraméthylène, le diisocyanate de 1,6-hexaméthylène, le diisocyanate de dodécaméthylène, le 1,3-diisocyanatocyclohexane, le 1,4-diisocyanatocyclohexane, l'isocyanate de 3-isocyanatométhyle-3,5,5-triméthylcyclohexane (diisocyanate d'isophorone ou IPDI), le bis-(4-isocyanatocyclohexyl)-méthane, le 1,3-bis(isocyanatométhyl)-cyclohexane, le 1,4-bis(isocyanatométhyl)-cyclohexane, le bis-(4-isocyanato-3-méthyl-cyclohexyl)-méthane, les isomères du diisocyanate de toluène (TDI) tels que le 2,4-diisocyanate de toluène, le 2,6-diisocyanate de toluène et leurs mélanges, le diisocyanate de toluène hydrogéné, le 4,4'-diisocyanate diphényl méthane et les mélanges avec ses isomères 2,4-diisocyanate de diphénylméthane et éventuellement 2,2'-diisocyanate de diphénylméthane, diisocyanate-1,5 de naphthalène, et leurs mélanges.

[0124] De préférence, les diisocyanates sont des diisocyanates aliphatiques et cycloaliphatiques, et sont plus préférentiellement choisis parmi le diisocyanate de 1,6-hexaméthylène, l'isocyanate de 3-isocyanatométhyle-3,5,5-triméthylcyclohexane et leurs mélanges.

[0125] Par « *diol à bas poids moléculaire* », on entend, selon la présente invention, un diol ayant un poids moléculaire d'environ 62 à 700, et de préférence de 62 à 200. Ces diols peuvent comprendre des groupes aliphatiques, alicycliques ou aromatiques. De préférence, ils ne comprennent que des groupes aliphatiques.

[0126] De préférence, R_3 représente un diol à bas poids moléculaire, ayant plus de 20 atomes de carbones, plus préférentiellement choisi parmi l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le propane 1,2-diol, le propane 1,3-diol, le butane 1,4-diol, le butylène 1,3-glycol, le néopentyl glycol, le buthyl-éthyl-propane diol, le cyclohexane diol, le 1,4-cyclohexane diméthanol, l'hexane 1,6-diol, le bisphénol A

(2,2-bis(4-hydroxyphényle)propane), le bisphénol A hydrogéné (2,2-bis(4-hydroxycyclohexyle)propane), et leurs mélanges.

- [0127] Les diols à bas poids moléculaire peuvent éventuellement comprendre des groupes ioniques ou potentiellement ioniques. Des exemples de diols à bas poids moléculaire contenant des groupes ioniques ou potentiellement ioniques sont notamment décrits dans le brevet US 3 412 054. De tels composés sont de préférence choisis parmi l'acide diméthylol butanoïque, l'acide diméthylol propionique, les diols de polycaprolactone contenant un groupe carboxyle et leurs mélanges.
- [0128] Si des diols de poids moléculaire inférieur contenant des groupes ioniques ou potentiellement ioniques sont utilisés, ils sont de préférence utilisés en une quantité telle que moins de 0,30 méq de COOH par gramme de polyuréthane dans la dispersion de polyuréthane sont présents.
- [0129] Le prépolymère est allongé à l'aide de deux familles d'extendeurs de chaîne. La première famille d'extendeurs de chaîne correspond aux composés de formule générale (B).
- [0130] Les extendeurs de chaîne de formule (B) sont de préférence choisis parmi les alkylènes diamines, telles que l'hydrazine, l'éthylènediamine, la propylènediamine, la 1,4-butylènediamine, la pipérazine ; les diamines d'oxyde d'alkylène, telles que la 3-{2-[2-(3-aminopropoxy)éthoxy]-éthoxy}propylamine (également appelée dipropylamine diéthylèneglycol ou DPA-DEG disponible chez Tomah Products, Milton, Wis.), la 2-méthyl-1,5-pentanediamine (Dytec A de DuPont), l'hexane diamine, l'isophorone diamine, la 4,4-méthylènedi- (cyclohexylamine), les éther-amines de la série DPA disponibles chez Tomah Products, Milton, Wis., tel que le dipropylamine propylèneglycol, le dipropylamine dipropylèneglycol, le dipropylamine tripropylèneglycol, le dipropylamine poly(propylène glycol), le dipropylamine éthylèneglycol, le dipropylamine poly(éthylène glycol), le dipropylamine 1,3-propane diol, le dipropylamine 2-méthyl-1,3-propane diol, le dipropylamine 1,4-butane diol, le dipropylamine 1,3-butane diol, le dipropylamine 1,6-hexane diol et le dipropylamine cyclohexane-1,4-diméthanol ; et leurs mélanges.
- [0131] La deuxième famille d'extendeurs de chaîne correspond aux composés de formule générale (C). De tels composés ont de préférence un groupe ionique ou potentiellement ionique et deux groupes pouvant réagir avec les groupes isocyanates. De tels composés peuvent éventuellement comprendre deux groupes réactifs avec les groupes isocyanates et un groupe ionique ou capable de former un groupe ionique.
- [0132] Le groupe ionique ou potentiellement ionique peut de préférence être choisi parmi les groupes ammonium ternaire ou quaternaire ou les groupes convertibles en de tels groupes, un groupe carboxyle, un groupe carboxylate, un groupe acide sulfonique et un groupe sulfonate. La conversion, au moins partielle, des groupes convertibles en sel de

groupes ammonium ternaire ou quaternaire peut avoir lieu avant ou pendant le mélange avec de l'eau.

- [0133] Les extendeurs de chaîne de formule (C) sont de préférence choisis parmi les diaminosulfonates, comme par exemple le sel de sodium de l'acide N-(2-aminoéthyl)-2-aminoéthane sulfonique (AAS), le sel de sodium de l'acide N-(2-aminoéthyl)-2-aminopropionique, et leurs mélanges.
- [0134] Le polyuréthane utilisable selon la présente invention peut éventuellement comprendre en outre des composés qui sont respectivement situés aux extrémités des chaînes et terminent lesdites chaînes (termateurs de chaîne). De tels composés sont notamment décrits dans les brevets U.S. 7 445 770 et/ou U.S. 7 452 770.
- [0135] De préférence, la dispersion aqueuse de particules de polyuréthane a une viscosité inférieure à 2000 mPa.s à 23°C, plus préférentiellement inférieure à 1500, et mieux encore inférieure à 1000. De manière encore plus préférée, la dispersion aqueuse de polyuréthane a une température de transition vitreuse inférieure à 0°C.
- [0136] De manière également préférée, la dispersion aqueuse de polyuréthane a une teneur en polyuréthane (ou matière active, ou matière sèche) sur la base du poids de la dispersion de 20 à 60% en poids, plus préférentiellement de 25 à 55% en poids et mieux encore de 30 à 50% en poids. On entend par là que la teneur en polyuréthane (matière sèche) de la dispersion aqueuse est de préférence de 20% à 60% en poids, plus préférentiellement de 25% à 55% en poids et mieux encore de 30% à 50% en poids, par rapport au poids total de la dispersion
- [0137] De manière également préférée, la dispersion aqueuse de particules de polyuréthane a une température de transition vitreuse (Tg) égale ou inférieure à -25°C, de préférence inférieure à -35°C, et plus préférentiellement inférieure à -40°C.
- [0138] Les particules de polyuréthane peuvent avoir un diamètre moyen allant jusqu'à environ 1000 nm, par exemple d'environ 50 nm à environ 800 nm, mieux d'environ 100 nm à environ 500 nm. Ces tailles de particules peuvent être mesurées avec un granulomètre laser (par exemple Brookhaven BI90).
- [0139] A titre d'exemple non limitatif de dispersions aqueuses de polyuréthane, on peut citer celles vendues sous la dénomination Baycusan® par Bayer telles que, par exemple, Baycusan® C1000 (nom INCI: polyuréthane-34), Baycusan® C1001 (nom INCI: polyuréthane-34), Baycusan® C1003 (nom INCI: polyuréthane-32), Baycusan® C1004 (nom INCI: polyuréthane-35) et Baycusan® C1008 (nom INCI: polyuréthane-48).
- [0140] On pourra aussi citer les dispersions aqueuses de polyuréthane de l'acide isophtalique / copolymère d'acide adipique / hexylèneglycol / néopentylglycol / diméthylol Acide / isophorone-diisocyanate (nom INCI: Polyurethane-1, tel que Luviset® PUR, BASF), le polyuréthane de polycarbonate, de polyuréthane et de polyuréthane aliphatique de polyester aliphatique (tels que la série NEOREZ®, DSM, tel que NEOREZ® R989,

NEOREZ® et R-2202).

- [0141] Selon un mode de réalisation préféré, la dispersion aqueuse de particules de polyuréthane peut être choisie parmi les dispersions aqueuses de particules de composés ayant pour nom INCI polyuréthane-35 ou les composés ayant pour nom INCI polyuréthane-34.
- [0142] De préférence, la ou les dispersions aqueuses de polymères selon l'invention sont choisies parmi les dispersions aqueuses de particules de polymères acryliques, et plus préférentiellement parmi les dispersions aqueuses de particules de polymères acryliques filmogènes.
- [0143] Par « *polymère* », on entend au sens de l'invention un composé correspondant à la répétition d'un ou plusieurs motifs (ces motifs étant issus de composés appelés monomères). Ce ou ces motifs sont répétés au moins deux fois et de préférence au moins 3 fois.
- [0144] Par « *polymère filmogène* », on entend un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un film macroscopiquement continu sur un support, notamment sur les matières kératiniques, et de préférence un film cohésif.
- [0145] Par « *polymère acrylique* », on entend au sens de la présente invention un polymère synthétisé à partir d'au moins un monomère choisi parmi acide (méth)acrylique et/ou ester d'acide (méth)acrylique et/ou amide d'acide (méth)acrylique.
- [0146] Le ou les motifs issus des monomères acide (méth)acrylique du polymère peut (peuvent) éventuellement se présenter sous forme de sel(s), notamment de métal alcalin, de métal alcalino terreux, d'ammonium ou de base organique.
- [0147] Les esters de l'acide (méth)acrylique (encore appelés les (méth)acrylates) sont avantageusement choisis parmi les (méth)acrylates d'alkyle, en particulier d'alkyle en C₁ à C₃₀, de préférence en C₁ à C₂₀, mieux en C₁ à C₁₀, des (méth)acrylates d'aryle, en particulier d'aryle en C₆ à C₁₀, des (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, en particulier d'hydroxyalkyle en C₂ à C₆.
- [0148] Parmi les (méth)acrylates d'alkyle, on peut citer le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'éthyle, le (méth)acrylate de butyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate d'éthyl-2 hexyle, le (méth)acrylate de lauryle, le (méth)acrylate de cyclohexyle.
- [0149] Parmi les (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, on peut citer l'acrylate d'hydroxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate d'hydroxyéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxypropyle.
- [0150] Parmi les (méth)acrylates d'aryle, on peut citer l'acrylate de benzyle et l'acrylate de phényle.
- [0151] Les esters de l'acide (méth)acrylique particulièrement préférés sont les (méth)acrylates d'alkyle, de préférence d'alkyle en C₁ à C₃₀, plus préférentiellement en

C₁ à C₂₀, encore mieux en C₁ à C₁₀, et encore plus particulièrement en C₁ à C₄.

[0152] Selon la présente invention, le groupement alkyle des esters peut être fluoré, voire perfluoré, c'est-à-dire qu'une partie ou la totalité des atomes d'hydrogène du groupement alkyle sont substitués par des atomes de fluor.

[0153] Comme amides de l'acide (méth)acrylique, on peut par exemple citer les (méth)acrylamides, ainsi que les N-alkyl (méth)acrylamides, en particulier d'alkyl en C₂ à C₁₂. Parmi les N-alkyl (méth)acrylamides, on peut citer le N-éthyl acrylamide, le N-t-butyl acrylamide, le N-t-octyl acrylamide et le N-undécylacrylamide.

[0154] Le polymère acrylique selon l'invention peut être un homopolymère ou un copolymère, avantageusement un copolymère, encore mieux un copolymère d'acide (méth)acrylique et d'esters d'acide (méth)acrylique.

[0155] De préférence, le ou les polymères acryliques selon l'invention comprennent un ou plusieurs motifs issus des monomères suivants :

- a) acide (méth)acrylique; et
- b) (méth)acrylate d'alkyle en C₁ à C₃₀, plus préférentiellement en C₁ à C₂₀, encore mieux en C₁ à C₁₀, et encore plus particulièrement en C₁ à C₄.

[0156] De préférence, la dispersion aqueuse de particules de polymères acryliques ne comprend pas de tensioactif.

[0157] On entend par le terme « tensioactif » tout agent capable de modifier la tension superficielle entre deux surfaces.

[0158] Parmi les polymères acryliques selon l'invention, on peut citer les copolymères d'acide (méth)acrylique et de (méth)acrylate de méthyle ou d'éthyle, en particulier les copolymères d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle tels que le composé vendu sous la dénomination commerciale LUVIMER MAE par la société BASF, ou le composé Polyacrylate-2 crosspolymer vendu sous la dénomination commerciale FIXATE SUPERHOLD POLYMER par la société LUBRIZOL, ou le composé Acrylate Copolymer vendu sous la dénomination commerciale DAITOSOL 3000VP3 par la société DAITO KASEI KOGYO, ou encore le composé Acrylate Copolymer vendu sous la dénomination commerciale DAITOSOL 3000SLPN-PE1 par la société DAITO KASEI KOGYO.

[0159] Le polymère acrylique peut optionnellement comprendre un ou plusieurs monomères additionnels, différents des monomères acide (méth)acrylique et/ou ester d'acide (méth)acrylique et/ou amide d'acide (méth)acrylique.

[0160] A titre de monomère additionnel, on citera par exemple les monomères styréniques, en particulier le styrène et l'alpha-méthylstyrène, et de préférence le styrène.

[0161] En particulier, le polymère acrylique peut être un copolymère styrène/(méth)acrylate, et notamment un polymère choisi parmi les copolymères issus de la polymérisation d'au moins un monomère styrénique et au moins un monomère (méth)acrylate d'alkyle

en C₁ à C₂₀, de préférence en C₁ à C₁₀.

- [0162] Le monomère (méth)acrylate d'alkyle en C₁ à C₁₀ peut être choisi parmi l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate d'hexyle, l'acrylate d'octyle, l'acrylate de 2-éthyle hexyle.
- [0163] Comme polymère acrylique, on peut citer les copolymères styrène/(méth)acrylate(s) commercialisés sous la dénomination JONCRYL 77 par la société BASF, sous la dénomination YODOSOL GH41F par la société AKZO NOBEL et sous la dénomination SYNTRAN 5760 CG par la société INTERPOLYMER.
- [0164] De préférence, la composition (C) comprend au moins une dispersion aqueuse de particules de polymères acryliques.
- [0165] Plus préférentiellement, la composition (C) comprend au moins une dispersion aqueuse de particules de polymères acryliques comprenant un ou plusieurs motifs issus des monomères suivants :
- a) acide (méth)acrylique; et
 - b) (méth)acrylate d'alkyle en C₁ à C₃₀, plus préférentiellement en C₁ à C₂₀, encore mieux en C₁ à C₁₀, et encore plus particulièrement en C₁ à C₄.
- [0166] De préférence, la dispersion aqueuse de particules de polymère acrylique a une teneur en polymère acrylique (ou matière active, ou matière sèche) sur la base du poids de la dispersion de 20 à 60% en poids, plus préférentiellement de 22 à 55% en poids et mieux encore de 25 à 50% en poids.
- [0167] La quantité totale de la ou des dispersions aqueuses de particules de polymères, présentes dans la composition selon l'invention, va de préférence de 0,1 à 40% en poids, plus préférentiellement de 0,1 à 35% en poids, et mieux encore de 0,2 à 30% en poids, par rapport au poids total de la composition (C).
- [0168] Selon un mode de réalisation préféré, la quantité totale de la ou des dispersions aqueuses de particules de polymères acryliques, présentes dans la composition selon l'invention, va de préférence de 0,1 à 40% en poids, plus préférentiellement de 0,1 à 35% en poids, et mieux encore de 0,2 à 30% en poids, par rapport au poids total de la composition (C).
- [0169] **Silicone :**
- [0170] La composition (C) comprend optionnellement au moins une silicone.
- [0171] De préférence, la composition (C) comprend au moins une silicone.
- [0172] De préférence, la composition (C) comprend au moins une silicone choisie parmi les silicones non aminées, les silicones aminées et leurs mélanges.
- [0173] Les silicones peuvent être solides ou liquides à 25°C et pression atmosphérique (1,013.105 Pa), volatiles ou non volatiles.
- [0174] Les silicones susceptibles d'être utilisées peuvent être solubles ou insolubles dans la composition selon l'invention ; elles peuvent se présenter sous forme d'huile, de cire,

de résine ou de gomme ; les huiles de silicone sont préférées.

[0175] Les silicones sont notamment décrites en détail dans l'ouvrage de Walter NOLL "Chemistry and Technology of Silicones" (1968), Academie Press.

[0176] De préférence, la composition contient une ou plusieurs silicones liquides à 25°C et pression atmosphérique (1,013.105 Pa).

[0177] Les silicones volatiles peuvent être choisies parmi celles possédant un point d'ébullition compris entre 60 et 260°C (à pression atmosphérique), plus particulièrement parmi :

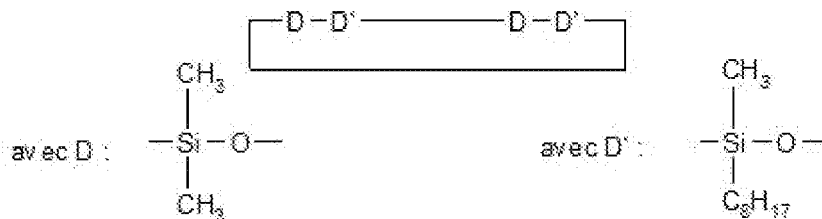
i) les polydialkylsiloxanes cycliques comportant de 3 à 7 atomes de silicium, de préférence 4 à 5, tels que

- l'octaméthylcyclotétrasiloxane et le décaméthylcyclopentasiloxane.

[0178] On peut citer les produits commercialisés sous le nom de "VOLATILE SILICONE 7207" par UNION CARBIDE ou "SILBIONE 70045 V 2" par RHODIA, "VOLATILE SILICONE 7158" par UNION CARBIDE, "SILBIONE 70045 V 5" par RHODIA.

[0179] - les cyclocopolymères du type diméthylsiloxane/méthylalkylsiloxane de structure chimique :

[0180] [Chem.19]



[0181] De préférence le cyclométhylsiloxane.

[0182] On peut citer la "SILICONE VOLATILE FZ 3109" commercialisée par la société UNION CARBIDE.

[0183] - les mélanges de silicones cycliques avec des composés organiques dérivés du silicium, tels que le mélange d'octaméthylcyclotétrasiloxane et de tétratriméthylsilylpentaérythritol (50/50) et le mélange d'octaméthylcyclotétrasiloxane et d'oxy-1,1'-(hexa-2,2,2',2',3,3'-triméthylsilyloxy) bis-néopentane ;

[0184] ii) les polydialkylsiloxanes linéaires ayant 2 à 9 atomes de silicium, qui possèdent généralement une viscosité inférieure ou égale à $5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ à 25°C, tels que le décaméthyltétrasiloxane.

[0185] D'autres silicones entrant dans cette classe sont décrites dans l'article publié dans Cosmetics and toilettries, Vol. 91, Jan. 76, p. 27-32 - TODD & BYERS "Volatile Silicone fluids for cosmetics » ; on peut citer le produit commercialisé sous la dénomination "SH 200" par la société TORAY SILICONE.

[0186] Parmi les silicones non volatiles, on peut citer, seul ou en mélange, les polydialkyl-

siloxanes et notamment les polydiméthylsiloxanes (PDMS), les polydiarylsiloxanes, les polyalkylarylsiloxanes, les gommés et les résines de silicone, ainsi que les organopolysiloxanes (ou polysiloxanes organomodifiés, ou encore silicones organomodifiées) qui sont des polysiloxanes comportant dans leur structure un ou plusieurs groupements organofonctionnels, généralement fixés par l'intermédiaire d'un groupe hydrocarboné, et de préférence choisi parmi les groupements aryle, les groupements aminés, les groupements alcoxy et les groupements polyoxyéthylénés, ou polyoxypropylénés. De préférence les silicones non volatiles sont choisis parmi les poly diméthyl / méthylsiloxane éventuellement oxyéthyléné et oxypropyléné.

[0187] Les silicones organomodifiées peuvent être des polydiarylsiloxanes, notamment des polydiphénylsiloxanes, et des polyalkylarylsiloxanes fonctionnalisés par les groupes organofonctionnels mentionnés précédemment. Les polyalkylarylsiloxanes sont particulièrement choisis parmi les polydiméthyl/méthylphénylsiloxanes, les polydiméthyl / diphénylsiloxanes linéaires et/ou ramifiés.

[0188] Parmi les silicones organomodifiées, on peut citer les organopolysiloxanes comportant :

- des groupements polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène comportant éventuellement des groupements alkyle en C6-C24 tels que les diméthicone-copolyols, et notamment ceux commercialisés par la société DOW CORNING sous la dénomination DC 1248 ou les huiles SILWET® L 722, L 7500, L 77, L 711 de la société UNION CARBIDE; ou encore les alkyl(C12)-méthicone-copolyols, et notamment ceux commercialisés par la société DOW CORNING sous la dénomination Q2-5200;
- des groupements aminés substitués ou non, en particulier des groupements aminoalkyle en C1-C4 ; on peut citer les produits commercialisés sous la dénomination GP4 Silicone Fluid et GP7100 par la société GENESEE, ou sous les dénominations Q2-8220 et DC929 ou DC939 par la société DOW CORNING ;
- des groupements thiols, comme les produits commercialisés sous les dénominations "GP 72 A" et "GP 71" de GENESEE ;
- des groupements alcoylés, comme le produit commercialisé sous la dénomination "SILICONE COPOLYMER F-755" par SWS SILICONES et ABIL WAX® 2428, 2434 et 2440 par la société GOLDSCHMIDT ;
- des groupements hydroxylés, comme les polyorganosiloxanes à fonction hydroxyalkyle;
- des groupements acyloxyalkyle tels que les polyorganosiloxanes décrits dans le brevet US-A-4957732.
- des groupements anioniques du type acide carboxylique, comme par exemple décrits dans EP186507, ou du type alkyl-carboxylique comme le produit X-22-3701E de la société SHIN-ETSU; ou encore du type 2-hydroxyalkylsulfonate ou

2-hydroxyalkylthiosulfate, comme les produits commercialisés par la société GOLDSCHMIDT sous les dénominations "ABIL® S201" et "ABIL® S255",

- des groupements hydroxyacylamino, comme les polyorganosiloxanes décrits dans la demande EP342834; on peut citer, par exemple, le produit Q2-8413 de la société DOW CORNING.

[0189] Les silicones peuvent également être choisies parmi les polydialkylsiloxanes parmi lesquels on peut citer principalement les polydiméthylsiloxanes à groupements terminaux triméthylsilyl. Parmi ces polydialkylsiloxanes, on peut citer les produits commerciaux suivants :

- les huiles SILBIONE® des séries 47 et 70 047 ou les huiles MIRASIL® commercialisées par RHODIA telles que, par exemple l'huile 70 047 V 500 000;

- les huiles de la série MIRASIL® commercialisées par la société RHODIA;

- les huiles de la série 200 de la société DOW CORNING telles que la DC200 ayant viscosité 60 000 mm²/s ;

- les huiles VISCASIL® de GENERAL ELECTRIC et certaines huiles des séries SF (SF 96, SF 18) de GENERAL ELECTRIC.

[0190] On peut également citer les polydiméthylsiloxanes à groupements terminaux diméthylsilanol connus sous le nom de dimethiconol (CTFA), tels que les huiles de la série 48 de la société RHODIA.

[0191] Dans cette classe de polydialkylsiloxanes, on peut également citer les produits commercialisés sous les dénominations "ABIL WAX® 9800 et 9801" par la société GOLDSCHMIDT qui sont des polydialkyl (C1-C20) siloxanes.

[0192] Des produits plus particulièrement utilisables conformément à l'invention sont des mélanges tels que :

- les mélanges formés à partir d'un polydiméthylsiloxane hydroxylé en bout de chaîne, ou dimethiconol (CTFA) et d'un polydiméthylsiloxane cyclique également appelé cyclométhicone (CTFA) tel que le produit Q2-1401 commercialisé par la société DOW CORNING,

- les mélanges formés à partir d'un polydiméthylsiloxane hydroxylé en bout de chaîne, ou dimethiconol (CTFA) et d'un polydiméthylsiloxane également appelé diméthicone (CTFA) tel que le produit Xiameter® PMX-1503 Fluid commercialisé par la société DOW CORNING.

[0193] Les polyalkylarylsiloxanes sont particulièrement choisis parmi les polydiméthyl/méthylphénylsiloxanes, les polydiméthyl/diphénylsiloxanes linéaires et/ou ramifiés de viscosité allant de 1.10^{-5} à 5.10^{-2} m²/s à 25°C.

[0194] Parmi ces polyalkylarylsiloxanes, on peut citer les produits commercialisés sous les dénominations suivantes :

- les huiles SILBIONE® de la série 70 641 de RHODIA;

- les huiles des séries RHODORSIL® 70 633 et 763 de RHODIA ;
- l'huile DOW CORNING 556 COSMETIC GRAD FLUID de DOW CORNING ;
- les silicones de la série PK de BAYER comme le produit PK20 ;
- les silicones des séries PN, PH de BAYER comme les produits PN1000 et PH1000 ;
- certaines huiles des séries SF de GENERAL ELECTRIC telles que SF 1023, SF 1154, SF 1250, SF 1265.

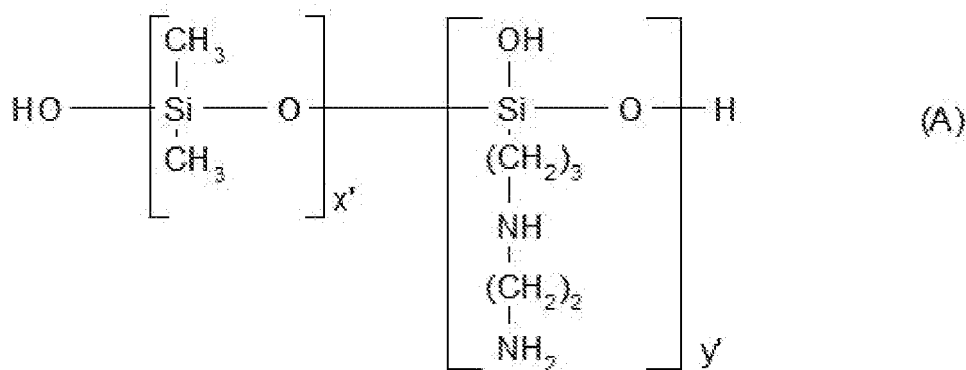
[0195] De préférence, la composition (C) comprend au moins une silicone aminée. On désigne par « *silicone aminée* » toute silicone comportant au moins une amine primaire, secondaire, tertiaire ou un groupement ammonium quaternaire.

[0196] Les masses moléculaires moyennes en poids de ces silicones aminées peuvent être mesurées par Chromatographie par Perméation de Gel (GPC) à température ambiante (25°C) en équivalent polystyrène. Les colonnes utilisées sont des colonnes μ styragel. L'éluant est le THF, le débit est de 1 ml/mn. On injecte 200 μ l d'une solution à 0,5% en poids de silicone dans le THF. La détection se fait par réfractométrie et UVmétrie.

[0197] De façon préférée, la ou les silicone(s) aminée(s) susceptible d'être employée dans le cadre de l'invention, sont choisies parmi :

[0198] a) les polysiloxanes répondant à la formule (A):

[0199] [Chem.20]



[0200] dans laquelle x' et y' sont des nombres entiers tels que le poids moléculaire moyen en poids (Mw) est compris entre 5 000 et 500 000 environ ;

[0201] b) les silicones aminées répondant à la formule (B) :

[0202] $\text{R}'\text{aG3-a-Si}(\text{OSiG2})_n(\text{OSiGbR}'2\text{-b})_m\text{-O-SiG3-a-R}'\text{a}$ (B)

[0203] dans laquelle :

- G, identique ou différent, désigne un atome d'hydrogène, un groupement phényle, OH, alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_8$, par exemple méthyle, ou alcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_8$, par exemple méthoxy,
- a, identique ou différent, désigne 0 ou un entier de 1 à 3, en particulier 0,
- b désigne 0 ou 1, en particulier 1,
- m et n sont des nombres tels que la somme $(n + m)$ varie de 1 à 2000, en particulier de 50 à 150, n pouvant désigner un nombre de 0 à 1999, et notamment de 49 à 149 et

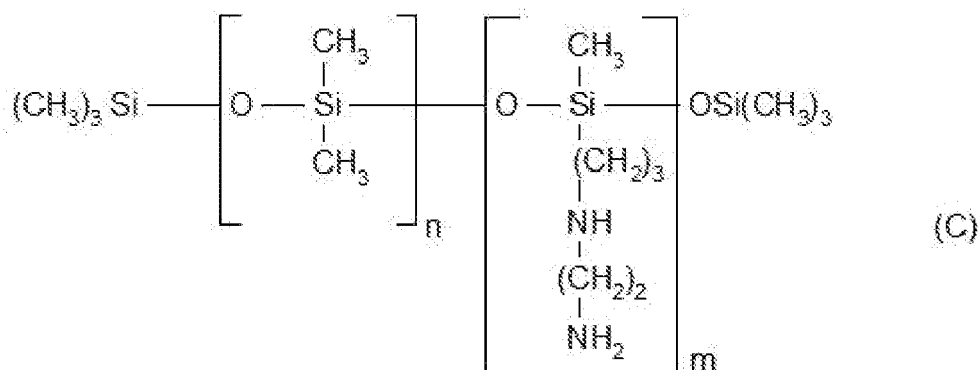
m pouvant désigner un nombre de 1 à 2000, et notamment de 1 à 10;

- R', identique ou différent, désigne un radical monovalent de formule $-C_qH_{2q}L$ dans laquelle q est un nombre allant de 2 à 8, et L est un groupement aminé éventuellement quaternisé choisi parmi les groupements : $-N(R'')_2$; $-N+(R'')_3 A^-$; $-NR''-Q-N(R'')_2$ et $-NR''-Q-N+(R'')_3 A^-$, dans lesquels R'', identique ou différent, désigne hydrogène, phényle, benzyle, ou un radical hydrocarboné saturé monovalent, par exemple un radical alkyle en C_1-C_{20} ; Q désigne un groupement de formule CrH_{2r} , linéaire ou ramifié, r étant un entier allant de 2 à 6, de préférence de 2 à 4; et A- représente un anion cosmétiquement acceptable, notamment halogénure tel que fluorure, chlorure, bromure ou iodure.

[0204] De façon préférée, la ou les silicones aminées sont choisies parmi les silicones aminées de formule (B). De façon préférée, les silicones aminées de formule (B) sont choisies parmi les silicones aminées répondant aux formules (C), (D), (E), (F), et/ou (G) suivantes.

[0205] Selon un premier mode de réalisation, les silicones aminées correspondant à la formule (B) sont choisies parmi les silicones dénommées "triméthylsilylamodiméthicone" répondant à la formule (C) :

[0206] [Chem.21]



[0207] dans laquelle m et n sont des nombres tels que la somme (n + m) varie de 1 à 2000, en particulier de 50 à 150, n pouvant désigner un nombre de 0 à 1999, et notamment de 49 à 149 et m pouvant désigner un nombre de 1 à 2000, et notamment de 1 à 10.

[0208] Selon un second mode de réalisation, les silicones aminées correspondant à la formule (B) sont choisies parmi les silicones de formule (D) suivante :

[0209]

50 à 350, et plus particulièrement de 150 à 250 ; p pouvant désigner un nombre de 0 à 999 et notamment de 49 à 349 et plus particulièrement de 159 à 239 et q pouvant désigner un nombre de 1 à 1000, notamment de 1 à 10 et plus particulièrement de 1 à 5;

- R_1 , R_2 , différents, représentent un radical hydroxy ou alcoxy en C_1 - C_4 , l'un au moins des radicaux R_1 ou R_2 désignant un radical alcoxy.

[0217] De préférence le radical alcoxy est un radical méthoxy.

[0218] Le rapport molaire hydroxy/alcoxy va généralement de 1 :0,8 à 1 :1,1 et de préférence de 1 :0,9 à 1 :1 et plus particulièrement est égal à 1 :0,95.

[0219] La masse moléculaire moyenne en poids (M_w) de la silicone va de préférence de 2000 à 200000 et encore plus particulièrement de 5000 à 100000 et plus particulièrement de 10000 à 50000.

[0220] Les produits commerciaux comprenant des silicones de structure (D) ou (E) peuvent inclure dans leur composition une ou plusieurs autres silicones aminées dont la structure est différente des formules (D) ou (E).

[0221] Un produit contenant des silicones aminées de structure (D) est proposé par la société WACKER sous la dénomination BELSIL® ADM 652.

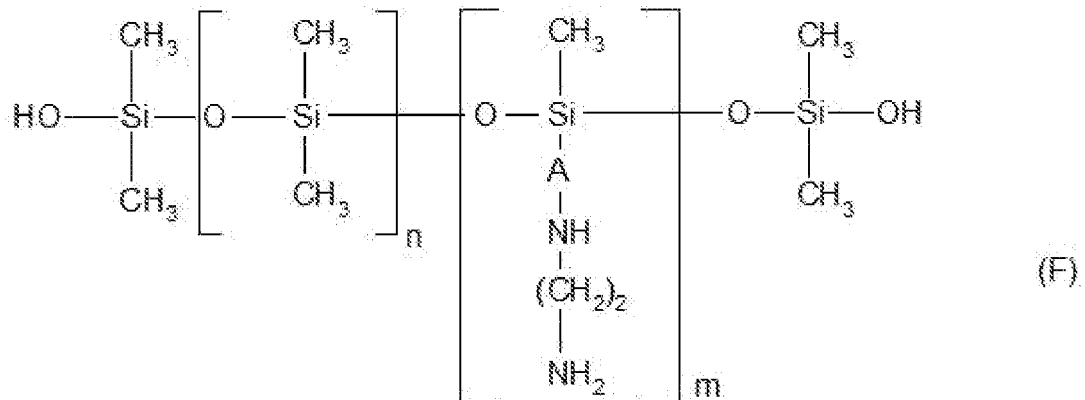
[0222] Un produit contenant des silicones aminées de structure (E) est proposé par WACKER sous la dénomination Fluid WR 1300® ou encore sous la dénomination Belsil ADM Log 1.

[0223] Lorsque ces silicones aminées sont mises en œuvre, une forme de réalisation particulièrement intéressante est leur utilisation sous forme d'émulsion huile dans eau. L'émulsion huile dans eau peut comprendre un ou plusieurs tensioactifs. Les tensioactifs peuvent être de toute nature mais de préférence cationique et/ou non ionique. La taille moyenne en nombre des particules de silicone dans l'émulsion va généralement de 3 nm à 500 nanomètres. De préférence, notamment comme silicones aminées de formule (E), on utilise des microémulsions dont la taille moyenne des particules va de 5 nm à 60 nanomètres (bornes incluses) et plus particulièrement de 10 nm à 50 nanomètres (bornes incluses). Ainsi, on peut utiliser selon l'invention les microémulsions de silicone aminée de formule (E) proposées sous les dénominations FINISH CT 96 E® ou SLM 28020® par la société WACKER.

[0224] Selon un quatrième mode de réalisation, les silicones aminées correspondant à la formule (B) sont choisies parmi les silicones de formule suivante (F) :

[0225]

[Chem.24]



[0226] dans laquelle :

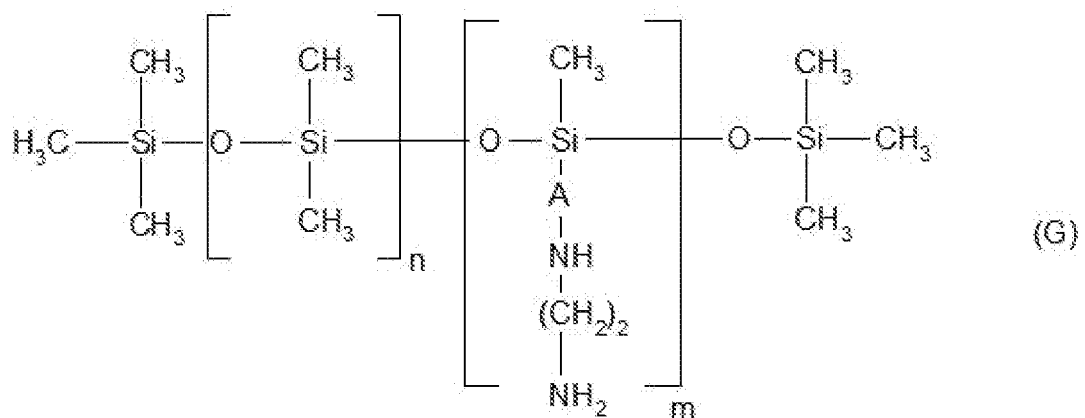
- m et n sont des nombres tels que la somme (n + m) varie de 1 à 2000 et en particulier de 50 à 150, n pouvant désigner un nombre de 0 à 1999 et notamment de 49 à 149 et m pouvant désigner un nombre de 1 à 2000, et notamment de 1 à 10;
- A désigne un radical alkylène linéaire ou ramifié ayant de 4 à 8 atomes de carbone et de préférence 4 atomes de carbone. Ce radical est de préférence linéaire.

[0227] La masse moléculaire moyenne en poids (Mw) de ces silicones aminées va de préférence de 2000 à 1000000 et encore plus particulièrement de 3500 à 200000.

[0228] Une autre silicone répondant à la formule (B) est par exemple la XIAMETER MEM 8299 EMULSION de DOW CORNING (Nom INCI amodimethicone et trideceth-6 et cetrimonium chloride).

[0229] Selon un cinquième mode de réalisation, les silicones aminées correspondant à la formule (B) sont choisies parmi les silicones de formule suivante (G) :

[0230] [Chem.25]



[0231] dans laquelle :

- m et n sont des nombres tels que la somme (n + m) varie de 1 à 2000 et en particulier de 50 à 150, n pouvant désigner un nombre de 0 à 1 999 et notamment de 49 à

149 et m pouvant désigner un nombre de 1 à 2000, et notamment de 1 à 10 ;

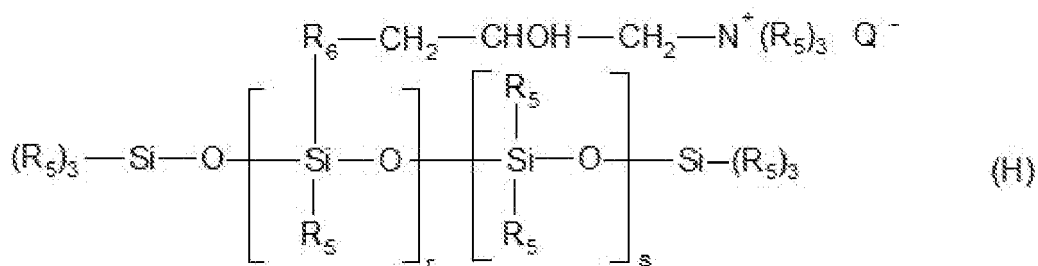
- A désigne un radical alkylène linéaire ou ramifié ayant de 4 à 8 atomes de carbone et de préférence 4 atomes de carbone. Ce radical est de préférence ramifié.

[0232] La masse moléculaire moyenne en poids (Mw) de ces silicones aminées va de préférence de 500 à 1000000 et encore plus particulièrement de 1000 à 200.000.

[0233] Une silicone répondant à cette formule est par exemple la DC2-8566 Amino Fluid de DOW CORNING.

[0234] c) les silicones aminées répondant à la formule (H) :

[0235] [Chem.26]



[0236] dans laquelle :

- R5 représente un radical hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 18 atomes de carbone, et en particulier un radical alkyle en C1-C18, ou alcényle en C2-C18, par exemple méthyle ;

- R6 représente un radical hydrocarboné divalent, notamment un radical alkylène en C1-C18 ou un radical alkylèneoxy divalent en C1-C18, par exemple en C1-C8 relié au Si par une liaison SiC;

- Q- est un anion tel qu'un ion halogénure, notamment chlorure ou un sel d'acide organique, notamment acétate;

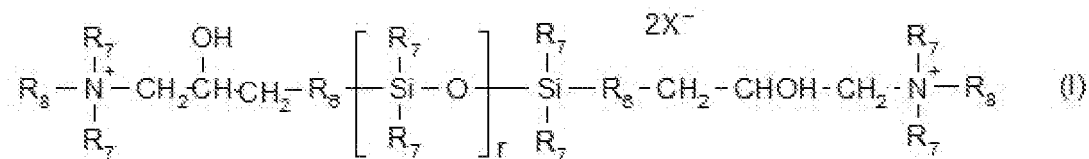
- r représente une valeur statistique moyenne allant de 2 à 20, en particulier de 2 à 8 ;

- s représente une valeur statistique moyenne allant de 20 à 200, en particulier de 20 à 50.

[0237] De telles silicones aminées sont notamment décrites dans le brevet US 4 185 087.

[0238] - d) les silicones à ammonium quaternaire de formule (I) :

[0239] [Chem.27]



[0240] dans laquelle :

- R7, identiques ou différents, représentent un radical hydrocarboné monovalent ayant

de 1 à 18 atomes de carbone, et en particulier un radical alkyle en C_1-C_{18} , un radical alcényle en C_2-C_{18} ou un cycle comprenant 5 ou 6 atomes de carbone, par exemple méthyle ;

- R_6 représente un radical hydrocarboné divalent, notamment un radical alkylène en C_1-C_{18} ou un radical alkylèneoxy divalent en C_1-C_{18} , par exemple en C_1-C_8 relié au Si par une liaison SiC ;

- R_8 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 18 atomes de carbone, et en particulier un radical alkyle en C_1-C_{18} , un radical alcényle en C_2-C_{18} , un radical $-R_6-NH-COR_7$;

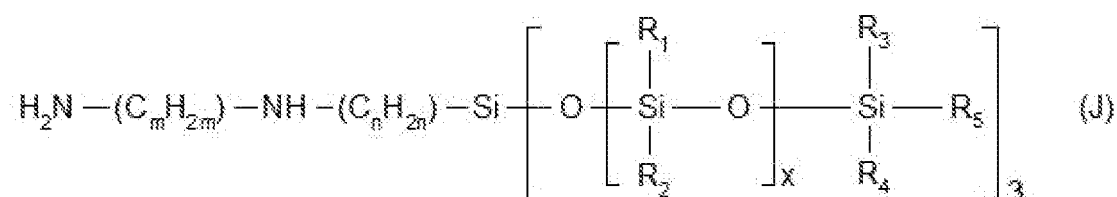
- X- est un anion tel qu'un ion halogénure, notamment chlorure ou un sel d'acide organique, notamment acétate;

- r représente une valeur statistique moyenne allant de 2 à 200, en particulier de 5 à 100.

[0241] Ces silicones sont par exemple décrites dans la demande EP-A-0530974.

[0242] e) les silicones aminées de formule (J) :

[0243] [Chem.28]



[0244] dans laquelle :

- R_1, R_2, R_3 et R_4 , identiques ou différents, désignent un radical alkyle en C_1-C_4 ou un groupement phényle,

- R_5 désigne un radical alkyle en C_1-C_4 ou un groupement hydroxyle,

- n est un entier variant de 1 à 5,

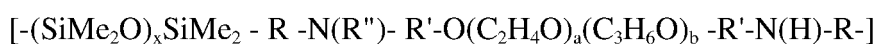
- m est un entier variant de 1 à 5, et

- x est choisi de manière telle que l'indice d'amine varie de 0,01 à 1 meq/g.

[0245] f) les silicones aminées polyoxyalkylénées multibloc, de type (AB)_n, A étant un bloc polysiloxane et B étant un bloc polyoxyalkyléné comportant au moins un groupement amine.

[0246] Lesdites silicones sont de préférence constituées d'unités répétitives de formules générales suivantes :

[0247] [Chem. 29]



[0248] ou bien

[0249] [Chem. 30]

$[-(\text{SiMe}_2\text{O})_x\text{SiMe}_2 - \text{R} - \text{N}(\text{R}'') - \text{R}' - \text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_a(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_b -]$

[0250] dans lesquelles :

- a est un nombre entier supérieur ou égal à 1, de préférence allant de 5 à 200, plus particulièrement allant de 10 à 100;
- b est un nombre entier compris entre 0 et 200, de préférence allant de 4 et 100, plus particulièrement entre 5 et 30;
- x est un nombre entier allant de 1 à 10000, plus particulièrement de 10 à 5000;
- R'' est un atome d'hydrogène ou un méthyl;
- R, identiques ou différents, représentent un radical divalent hydrocarboné en $\text{C}_2\text{-C}_{12}$, linéaire ou ramifié, comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes tels que l'oxygène; de préférence, R désigne un radical éthylène, un radical propylène linéaire ou ramifié, un radical butylène linéaire ou ramifié, ou un radical $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$ -; préférentiellement R désigne un radical $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$ -;
- R', identiques ou différents, représentent un radical divalent hydrocarboné en $\text{C}_2\text{-C}_{12}$, linéaire ou ramifié, comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes tels que l'oxygène; de préférence, R' désigne un radical éthylène, un radical propylène linéaire ou ramifié, un radical butylène linéaire ou ramifié, ou un radical $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$ -; préférentiellement R' désigne $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2$ -.

[0251] Les blocs siloxane représentent de préférence 50 et 95% en moles du poids total de la silicone, plus particulièrement de 70 à 85% en moles.

[0252] Le taux d'amine est de préférence compris entre 0,02 et 0,5 meq/g de copolymère dans une solution à 30% dans le dipropylèneglycol, plus particulièrement entre 0,05 et 0,2.

[0253] La masse moléculaire moyenne en poids (Mw) de la silicone est de préférence comprise entre 5000 et 1000000, plus particulièrement entre 10000 et 200000.

[0254] On peut notamment citer les silicones commercialisées sous les dénominations Silsoft A-843 ou Silsoft A+ par Momentive.

[0255] g) et leurs mélanges.

[0256] De façon préférée, les silicones aminées de formule (B) sont choisies parmi les silicones aminées répondant à la formule (E).

[0257] De préférence, la composition selon l'invention comprend au moins une silicone aminée de dénomination INCI amodimethicone, de préférence introduite sous forme d'émulsion ou de microémulsion avec des tensioactifs.

[0258] De préférence, la composition selon l'invention comprend au moins une silicone aminée de dénomination INCI amodimethicone en émulsion ou microémulsion avec des tensioactifs de dénomination INCI trideceth-5 et trideceth-10.

[0259] La ou (les) silicone(s) peuvent être présente(s) en une quantité totale variant de

0,01% à 20% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,05 à 15% en, plus préférentiellement de 0,1 à 10% en poids, plus préférentiellement de 0,1 à 5% en poids par rapport au poids total de la composition (C).

- [0260] Lorsque la composition (C) comprend une ou plusieurs silicones aminées, la quantité totale de silicone(s) aminée(s) peut varier de 0,01 à 20% en poids de préférence de 0,05 à 15% en poids, mieux de 0,1 à 10% en poids, plus préférentiellement de 0,1 à 5% en poids par rapport au poids total de la composition (C).
- [0261] **Agent Colorant :**
- [0262] La composition (C) selon l'invention comprend au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs et leurs mélanges.
- [0263] De préférence, la composition (C) selon l'invention comprend un ou plusieurs pigments.
- [0264] Par « pigment », on entend tous les pigments apportant de la couleur aux matières kératiniques. Leur solubilité dans l'eau à 25 °C et à pression atmosphérique (760 mmHg) est inférieure à 0,05 % en poids, et de préférence inférieure à 0,01 %.
- [0265] Les pigments qui peuvent être utilisés, sont notamment choisis parmi les pigments organiques et/ ou minéraux connus de la technique, notamment ceux qui sont décrits dans l'encyclopédie de technologie chimique de Kirk-Othmer et dans l'encyclopédie de chimie industrielle de Ullmann.
- [0266] Ils peuvent être naturels, d'origine naturelle, ou non.
- [0267] Ces pigments peuvent se présenter sous forme de poudre ou de pâte pigmentaire. Ils peuvent être enrobés ou non enrobés.
- [0268] Les pigments peuvent par exemple être choisis parmi les pigments minéraux, les pigments organiques, les laques, les pigments à effets spéciaux tels que les nacres ou les paillettes, et leurs mélanges.
- [0269] Le pigment peut être un pigment minéral. Par pigment minéral, on entend tout pigment qui répond à la définition de l'encyclopédie Ullmann dans le chapitre pigment inorganique. On peut citer, parmi les pigments minéraux utiles dans la présente invention, les oxydes de fer ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome, le bleu ferrique et l'oxyde de titane.
- [0270] Le pigment peut-être un pigment organique. Par « pigment organique », on entend tout pigment qui répond à la définition de l'encyclopédie Ullmann dans le chapitre pigment organique.
- [0271] Le pigment organique peut notamment être choisi parmi les composés nitroso, nitro, azo, xanthène, pyrène, quinoléine, quinoline, anthraquinone, triphénylméthane, fluorane, phtalocyanine, de type complexe métallique, isoindolinone, isoindoline, quinacridone, périnone, pérylène, dicétopyrrolopyrrole, indigo, thioindigo, dioxazine, triphénylméthane, quinophtalone.

- [0272] 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.
- [0273] 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).
- [0274] Les pigments conformes à l'invention peuvent aussi être sous forme de pigments composites tels qu'ils sont décrits dans le brevet EP 1 184 426. Ces pigments composites peuvent être composés notamment de particules comportant un noyau inorganique, au moins un liant assurant la fixation des pigments organiques sur le noyau, et au moins un pigment organique recouvrant au moins partiellement le noyau.
- [0275] Le pigment organique peut aussi être une laque. Par laque, on entend les colorants adsorbés sur des particules insolubles, l'ensemble ainsi obtenu restant insoluble lors de l'utilisation.
- [0276] 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.
- [0277] Parmi les colorants, on peut citer l'acide carminique. On peut également citer les colorants connus sous les dénominations suivantes : D & C Red 21 (CI 45 380), D & C Orange 5 (CI 45 370), D & C Red 27 (CI 45 410), D & C Orange 10 (CI 45 425), D & C Red 3 (CI 45 430), D & C Red 4 (CI 15 510), D & C Red 33 (CI 17 200), D & C

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

[0278] A titre d'exemples de laques, on peut citer le produit connu sous la dénomination suivante : D & C Red 7 (CI 15 850 :1).

[0279] Le pigment peut aussi être un pigment à effets spéciaux. Par pigments à effets spéciaux, on entend les pigments qui créent d'une manière générale une apparence colorée (caractérisée par une certaine nuance, une certaine vivacité et une certaine clarté) non uniforme et changeante en fonction des conditions d'observation (lumière, température, angles d'observation...). Ils s'opposent par-là même aux pigments colorés qui procurent une teinte uniforme opaque, semi-transparente ou transparente classique.

[0280] Il existe plusieurs types de pigments à effets spéciaux, ceux à faible indice de réfraction tels que les pigments fluorescents ou photochromes, et ceux à plus fort indice de réfraction tels que les nacres, les pigments interférentiels ou les paillettes.

[0281] A titre d'exemples de pigments à effets spéciaux, on peut citer les pigments nacrés tels que le mica recouvert de titane, ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica recouvert de titane et d'oxydes de fer, le mica recouvert d'oxyde de fer, le mica recouvert de titane et notamment de bleu ferrique ou d'oxyde de chrome, le mica recouvert de titane et d'un pigment organique tel que défini précédemment ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth. A titre de pigments nacrés, on peut citer les nacres Cellini commercialisées par BASF (Mica-TiO₂-laque), Prestige commercialisée par Eckart (Mica-TiO₂), Prestige Bronze commercialisée par Eckart (Mica-Fe₂O₃) Colorona commercialisée par Merck (Mica-TiO₂-Fe₂O₃).

[0282] On peut également citer les nacres de couleur or notamment commercialisées par la société BASF sous le nom de Brillant gold 212G (Timica), Gold 222C (Cloisonne), Sparkle gold (Timica), Gold 4504 (Chromalite) et Monarch gold 233X (Cloisonne) ; les nacres bronzes notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Bronze fine (17384) (Colorona) et Bronze (17353) (Colorona) et par la société BASF sous la dénomination Super bronze (Cloisonne) ; les nacres oranges notamment commercialisées par la société BASF sous la dénomination Orange 363C (Cloisonne) et Orange MCR 101 (Cosmica) et par la société MERCK sous la dénomination Passion orange (Colorona) et Matte orange (17449) (Microna) ; les nacres de teinte brune notamment commercialisées par la société BASF sous la dénomination Nu-antique copper 340XB (Cloisonne) et Brown CL4509 (Chromalite) ; les nacres à reflet cuivre notamment commercialisées par la société BASF sous la dénomination Copper 340A (Timica) ; les nacres à reflet rouge notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Sienna fine (17386) (Colorona) ; les nacres à

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

- [0283] Toujours à titre d'exemple de nacres, on peut citer également les particules comportant un substrat de borosilicate enrobé d'oxyde de titane.
- [0284] Des particules à substrat de verre revêtu d'oxyde de titane sont notamment vendues sous la dénomination METASHINE MC1080RY par la société TOYAL.
- [0285] Enfin, comme exemples de nacres, on peut également citer les paillettes de polyéthylène téréphthalate, notamment celles commercialisées par la société Meadowbrook Inventions sous le nom Silver 1P 0.004X0.004 (paillettes argentées). On peut aussi envisager les pigments multicouches basés sur des substrats synthétiques comme l'alumine, la silice, le borosilicate de calcium et de sodium ou le borosilicate de calcium et d'aluminium, et l'aluminium.
- [0286] Les pigments à effets spéciaux peuvent également être choisis parmi les particules réfléchissantes, c'est-à-dire notamment des particules dont la taille, la structure, notamment l'épaisseur de la ou des couches qui la constituent et leurs natures physique et chimique, et l'état de surface, leur permettent de réfléchir la lumière incidente. Cette réflexion peut, le cas échéant, posséder une intensité suffisante pour créer à la surface de la composition ou du mélange, lorsque celui-ci est appliqué sur le support à maquiller, des points de surbrillance visibles à l'œil nu, c'est-à-dire des points plus lumineux qui contrastent avec leur environnement en semblant briller.
- [0287] Les particules réfléchissantes peuvent être sélectionnées de manière à ne pas altérer significativement l'effet de coloration généré par les agents de coloration qui leur sont associés et plus particulièrement de manière à optimiser cet effet en termes de rendu de couleur. Elles peuvent plus particulièrement posséder une couleur ou un reflet jaune, rose, rouge, bronze, orangé, brun, or et/ou cuivré.
- [0288] Ces particules peuvent présenter des formes variées, notamment être en forme de plaquettes ou globulaires, en particulier sphériques.
- [0289] Les particules réfléchissantes, quelle que soit leur forme, peuvent présenter une structure multicouche ou non et, dans le cas d'une structure multicouche, par exemple

- au moins une couche d'épaisseur uniforme, notamment d'un matériau réfléchissant.
- [0290] Lorsque les particules réfléchissantes ne présentent pas de structure multicouche, elles peuvent être composées par exemple d'oxydes métalliques, notamment des oxydes de titane ou de fer obtenus par synthèse.
- [0291] Lorsque les particules réfléchissantes présentent une structure multicouche, celles-ci peuvent par exemple comporter un substrat naturel ou synthétique, notamment un substrat synthétique au moins partiellement enrobé par au moins une couche d'un matériau réfléchissant notamment d'au moins un métal ou matériau métallique. Le substrat peut être monomatériau, multimatériau, organique et/ou inorganique.
- [0292] Plus particulièrement, il peut être choisi parmi les verres, les céramiques, le graphite, les oxydes métalliques, les alumines, les silices, les silicates, notamment les aluminosilicates et les borosilicates, le mica synthétique et leurs mélanges, cette liste n'étant pas limitative.
- [0293] Le matériau réfléchissant peut comporter une couche de métal ou d'un matériau métallique.
- [0294] Des particules réfléchissantes sont décrites notamment dans les documents JP-A-09188830, JP-A-10158450, JP-A-10158541, JP-A-07258460 et JP-A-05017710.
- [0295] Toujours à titre d'exemple de particules réfléchissantes comportant un substrat minéral enrobé d'une couche de métal, on peut citer également les particules comportant un substrat de borosilicate enrobé d'argent.
- [0296] Des particules à substrat de verre revêtu d'argent, en forme de plaquettes, sont vendues sous la dénomination MICROGLASS METASHINE REFSX 2025 PS par la société TOYAL. Des particules à substrat de verre revêtu d'alliage nickel/chrome/molybdène sont vendues sous la dénomination CRYSTAL STAR GF 550, GF 2525 par cette même société.
- [0297] On peut également utiliser des particules comprenant un substrat métallique tel que l'argent, l'aluminium, le fer, le chrome, le nickel, le molybdène, l'or, le cuivre, le zinc, l'étain, le magnésium, l'acier, le bronze, le titane, ledit substrat étant enrobé d'au moins une couche d'au moins un oxyde métallique tels que l'oxyde de titane, l'oxyde d'aluminium, l'oxyde de fer, l'oxyde de cérium, l'oxyde de chrome, les oxydes de silicium et leurs mélanges.
- [0298] On peut citer à titre d'exemple les poudres d'aluminium, de bronze ou de cuivre enrobées de SiO₂ commercialisées sous la dénomination VISIONAIRE par la société ECKART.
- [0299] On peut également citer les pigments à effet interférentiel non fixés sur un substrat comme les cristaux liquides (Helicones HC de Wacker), les paillettes holographiques interférentielles (Geometric Pigments ou Spectra f/x de Spectratek). Les pigments à effets spéciaux comprennent aussi les pigments fluorescents, que ce soit les substances

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

- [0300] La variété des pigments qui peuvent être utilisés dans la présente invention permet d'obtenir une riche palette de couleurs, ainsi que des effets optiques particuliers tels que des effets métalliques, interférentiels.
- [0301] 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 .
- [0302] Les pigments peuvent être dispersés dans la composition grâce à un agent dispersant.
- [0303] L'agent dispersant sert à protéger les particules dispersées contre leur agglomération ou floculation. Cet agent dispersant peut-être un tensioactif, un oligomère, un polymère ou un mélange de plusieurs d'entre eux, portant une ou des fonctionnalités ayant une affinité forte pour la surface des particules à disperser. En particulier, ils peuvent s'accrocher physiquement ou chimiquement à la surface des pigments. Ces dispersants présentent, en outre, au moins un groupe fonctionnel compatible ou soluble dans le milieu continu. En particulier, on utilise les esters de l'acide hydroxy-12 stéarique en particulier et d'acide gras en C_8 à C_{20} et de polyol comme le glycérol, la diglycérine, tel que le stéarate d'acide poly(12-hydroxystéarique) de poids moléculaire d'environ 750g/mole tel que celui vendu sous le nom de Solsperse 21 000 par la société Avecia, le polygécryl-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.
- [0304] 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.
- [0305] Les pigments utilisés dans la composition peuvent être traités en surface par un agent organique.
- [0306] Ainsi les pigments préalablement traités en surface utiles dans le cadre de l'invention sont des pigments qui ont subi totalement ou partiellement un traitement de surface de nature chimique, électronique, électro-chimique, mécano-chimique ou mécanique, avec un agent organique tel que ceux qui sont décrits notamment dans *Cosmetics and Toiletries*, Février 1990, Vol. 105, p. 53-64 avant d'être dispersés dans la composition conforme à l'invention. Ces agents organiques peuvent être par exemple choisis parmi les cires, par exemple la cire de carnauba et la cire d'abeille ; les acides gras, les

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

- [0307] Les pigments traités en surface utiles dans la composition peuvent aussi avoir été traités par un mélange de ces composés et/ou avoir subi plusieurs traitements de surface.
- [0308] Les pigments traités en surface utiles dans le cadre de la présente invention peuvent être préparés selon des techniques de traitement de surface bien connues de l'homme de l'art ou trouvés tels quels dans le commerce.
- [0309] De préférence, les pigments traités en surface sont recouverts par une couche organique.
- [0310] L'agent organique avec lequel sont traités les pigments peut être déposé sur les pigments par évaporation de solvant, réaction chimique entre les molécules de l'agent de surface ou création d'une liaison covalente entre l'agent de surface et les pigments.
- [0311] Le traitement en surface peut ainsi être réalisé par exemple par réaction chimique d'un agent de surface avec la surface des pigments et création d'une liaison covalente entre l'agent de surface et les pigments ou les charges. Cette méthode est notamment décrite dans le brevet US 4 578 266.
- [0312] De préférence, on utilisera un agent organique lié aux pigments de manière covalente.
- [0313] L'agent pour le traitement de surface peut représenter de 0,1 à 50 % en poids du poids total du pigment traité en surface, de préférence de 0,5 à 30 % en poids, et encore plus préférentiellement de 1 à 20 % en poids du poids total du pigment traité en surface.
- [0314] De préférence, les traitements en surface des pigments sont choisis parmi les traitements suivants :
 - un traitement PEG-Silicone comme le traitement de surface AQ commercialisé par LCW ;
 - un traitement Méthicone comme le traitement de surface SI commercialisé par LCW ;
 - un traitement Diméthicone comme le traitement de surface Covasil 3.05 com-

mercialisé par LCW ;

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

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

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

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

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

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

- un traitement Copolymère acrylate / Diméthicone et Phosphate de Perfluoroalkyle comme le traitement de surface FSA commercialisé par Daito ;

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

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

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

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

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

[0315] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, l'agent dispersant est présent avec des pigments organiques ou inorganiques sous forme particulière de taille sous-micronique dans la composition colorante.

[0316] Par « sous-micronique » ou en anglais « sub-micronic » on entend des pigments dont la taille particulière a été micronisée par méthode de micronisation et dont la taille moyenne de particule est inférieure au micromètre (μm), en particulier entre 0,1 et 0,9 μm , et de préférence entre 0,2 et 0,6 μm .

[0317] Selon un mode de réalisation, l'agent dispersant et le ou les pigments sont présents en quantité (dispersant : pigment) comprise entre 1 : 4 et 4 : 1, particulièrement entre 1,5 : 3,5 et 3,5 : 1 ou mieux entre 1,75 : 3 et 3 : 1.

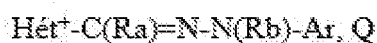
[0318] Le ou les agents dispersants peuvent donc avoir un squelette de silicone, tel que le polyéther de silicone et des dispersants de type amino-silicone, différents des alcoxysilanes précédemment décrits. Parmi les agents dispersants appropriés, on peut

citer :

- les amino-silicones i.e. silicones comprenant un ou plusieurs groupes amino telles que celles commercialisées sous les noms et références :BYK LPX 21879, par BYK, GP-4, GP-6, GP-344, GP-851, GP-965, GP-967 et GP-988-1, commercialisée par Genesee les polymères,
- les acrylates de silicone telles que Tego ® RC 902, Tego ® RC 922, Tego ® RC 1041, et Tego ® RC 1043, par commercialisée Evonik,
- les silicones polydiméthylsiloxanes (PDMS) à groupes carboxyliques tel que X-22162 et X-22370 par Shin-Etsu, époxy de silicone tel que le GP-29, GP-32, GP-502, GP-504, GP-514, GP-607, GP-682, et GP-695, par Genesee Polymers, ou Tego ® RC 1401, Tego ® RC 1403, Tego ® RC 1412, par Evonik.

- [0319] Selon un mode de réalisation particulier, le ou les agents dispersants sont de type amino-silicone, différents des silicones précédemment décrites et sont cationiques.
- [0320] De préférence, le ou les pigment(s) est(sont) choisi(s) parmi les pigments minéraux, mixtes minéraux-organiques ou organiques.
- [0321] Dans une variante de l'invention, 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. Dans une autre variante de l'invention, le ou les pigments selon l'invention sont des pigments minéraux.
- [0322] La composition (C) peut comprendre un ou plusieurs colorant(s) direct(s).
- [0323] 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.
- [0324] Ils peuvent être ioniques ou non ioniques, de préférence cationiques ou non ioniques.
- [0325] Des exemples de colorants directs appropriés qui peuvent être mentionnés comprennent les colorants directs azo ; les colorants (poly)méthine tels que les cyanines, les hémicyanines et les styryles ; les colorants carbonyle ; les colorants azine ; les colorants nitro(hétéro)aryle ; les colorants tri(hétéro)arylméthane ; les colorants porphyrine ; les colorants phtalocyanine et les colorants directs naturels, seuls ou sous forme de mélanges.
- [0326] Les colorants directs sont de préférence des colorants directs cationiques. On peut mentionner les colorants cationiques hydrazono des formules (XIII) et (XIV), les colorants cationiques azo (XV) et (XVI) ci-dessous :

- [0327] [Chem.31]



(XIII)

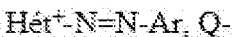
- [0328]

[Chem.32]



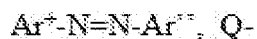
(XIV)

[0329] [Chem.33]



(XV)

[0330] [Chem.34]



(XVI)

[0331] formules (XIII) à (XVI) dans lesquelles :

- **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 (C₁-C₈)alkyle tel que méthyle ;

- **Ar**⁺ représente un radical aryle, tel que phényle ou naphthyle, à charge cationique exocyclique préférentiellement ammonium particulièrement tri(C₁-C₈)alkyl-ammonium tel que triméthylammonium ;

- **Ar** représente un groupement aryle, notamment phényle, éventuellement substitué, préférentiellement par un ou plusieurs groupement électrodonneurs tels que i) (C₁-C₈)alkyle éventuellement substitué, ii) (C₁-C₈)alcoxy éventuellement substitué, iii) (di)(C₁-C₈)(alkyl)amino éventuellement substitué sur le ou les groupements alkyle par un groupement hydroxyle, iv) aryl(C₁-C₈)alkylamino, v) N-(C₁-C₈)alkyl-N-aryl(C₁-C₈)alkylamino éventuellement substitué ou alors Ar représente un groupement julolidine ;

- **Ar**^{''} représente un groupement (hétéro)aryle éventuellement substitué tel que phényle ou pyrazolyle éventuellement substitués, préférentiellement par un ou plusieurs groupements (C₁-C₈)alkyle, hydroxyle, (di)(C₁-C₈)(alkyl)amino, (C₁-C₈)alcoxy ou phényle ;

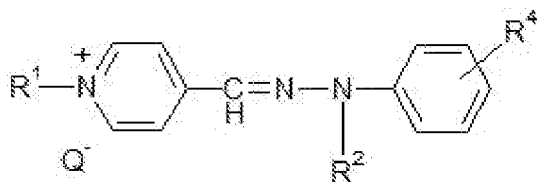
- **Ra et Rb**, identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupement (C₁-C₈)alkyle éventuellement substitué, préférentiellement par un groupement hydroxyle ;

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 (C₁-C₄)alkyle éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ;

- **Q**⁻ représente un contre-ion anionique organique ou minéral tel qu'un halogénure ou un alkylsulfate.

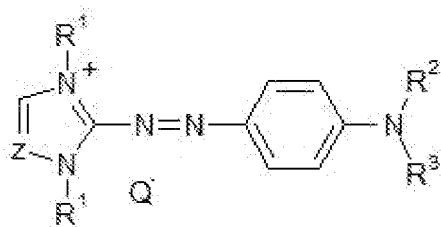
[0332] Particulièrement on peut citer les colorants directs à charge cationiques endocycliques azoïques et hydrazono de formule (XIII) à (XVI) tels que définis précédemment. Plus particulièrement, les colorants directs cationiques à charge cationiques endocycliques décrits dans les demandes de brevets WO 95/15144, WO 95/01772 et EP-714954. Préférentiellement les colorants directs suivants :

[0333] [Chem.35]



(XVII)

[0334] [Chem.36]



(XVIII)

[0335] formules (XVII) et (XVIII) dans lesquelles :

- **R¹** représente un groupement (C₁-C₄)alkyle tel que méthyle ;
- **R² et R³**, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement (C₁-C₄)alkyle tel que méthyle ; et
- **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,
- **Z** représente un groupe CH ou un atome d'azote, préférentiellement CH,
- **Q-** est un contre ion anionique tel que défini précédemment particulièrement halogénure tel que chlorure ou un alkylsulfate tel que méthylsulfate ou mésytle.

[0336] Particulièrement les colorants de formule (XVII) et (XVIII) 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 mésytle.

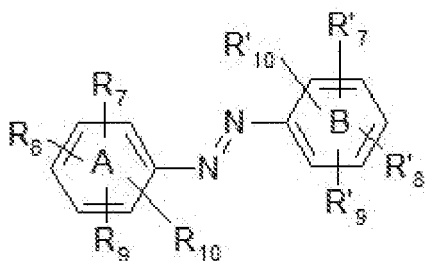
[0337] Les colorants directs peuvent être choisis parmi les colorants directs anioniques. Les colorants directs anioniques de l'invention sont des colorants communément appelés colorants directs « acides » pour leur affinité avec les substances alcalines. Par

colorants directs anioniques on entend tout colorant direct comportant dans sa structure au moins un substituant CO_2R ou SO_3R avec R désignant un atome d'hydrogène ou un cation provenant d'un métal ou d'une amine, ou un ion ammonium. Les colorants anioniques peuvent être choisis parmi les colorants directs nitrés acides, les colorants azoïques acides, les colorants aziniques acides, les colorants triarylméthaniques acides, les colorants indoaminiques acides, les colorants anthraquinoniques acides, les indigoïdes et les colorants naturels acides.

[0338] A titre de colorants acides selon l'invention on peut citer les colorants de formules (XIX), (XIX'), (XX), (XX'), (XXI), (XXI'), (XXII), (XXII'), (XXIII), (XXIV), (XXV) et (XXVI) suivantes :

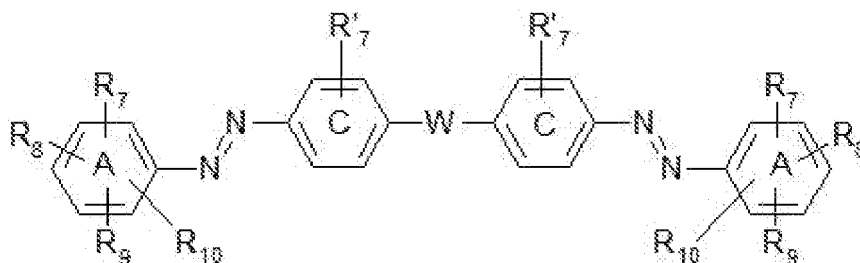
[0339] a) les colorants azoïques anioniques diaryle de formule (XIX) ou (XIX'):

[0340] [Chem.37]



(XIX)

[0341] [Chem.38]



(XIX')

[0342] formule (XIX) et (XIX') dans lesquelles :

- $\mathbf{R}_7, \mathbf{R}_8, \mathbf{R}_9, \mathbf{R}_{10}, \mathbf{R}'_7, \mathbf{R}'_8, \mathbf{R}'_9}$ et $\mathbf{R}'_{10}$, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement choisi parmi :

- alkyle ;
- alkoxy, alkylthio ;
- hydroxy, mercapto ;
- nitro, nitroso ;
- $\text{R}^\circ\text{-C(X)-X'}$ -, $\text{R}^\circ\text{-X'-C(X)-}$, $\text{R}^\circ\text{-X'-C(X)-X''}$ - avec R° représentant un atome d'hydrogène, un groupement alkyle ou aryle ; X, X' et X'', identiques ou différents, re-

présentant un atome d'oxygène, de soufre ou NR avec R représentant un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle ;

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

- $(O)CO--$, M+ avec M+ tel que défini précédemment ;

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

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

- (di)(alkyl)amino ;

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

- hétéroaryle éventuellement substitué ; préférentiellement un groupement benzo-thiazolyle ;

- cycloalkyle ; notamment cyclohexyle,

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

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

[0343] - W représente une liaison sigma σ , un atome d'oxygène, de soufre, ou un radical divalent i) $-NR-$ avec R tel que défini précédemment, ou ii) méthylène $-C(Ra)(Rb)-$ avec Ra et Rb identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupement aryle, ou alors Ra et Rb forment ensemble avec l'atome de carbone qui les porte un cycloalkyle spiro ; préférentiellement W représente un atome de soufre ou Ra et Rb forment ensemble un cyclohexyle ;

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

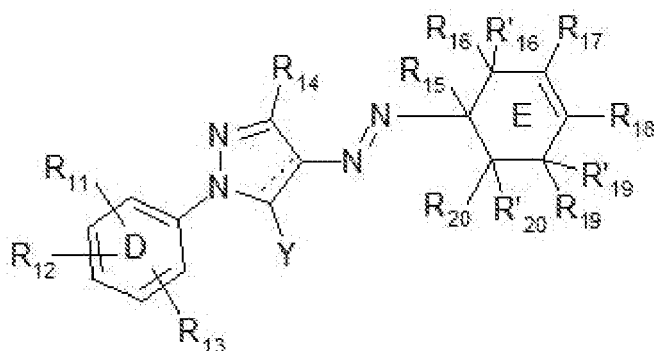
[0344] A titre d'exemple de colorants de formule (XIX) on peut citer : Acid Red 1, Acid

Red 4, Acid Red 13, Acid Red 14, Acid Red 18, Acid Red 27, Acid Red 28, Acid Red 32, Acid Red 33, Acid Red 35, Acid Red 37, Acid Red 40, Acid Red 41, Acid Red 42, Acid Red 44, Pigment red 57, Acid Red 68, Acid Red 73, Acid Red 135, Acid Red 138, Acid Red 184, Food Red 1, Food Red 13, Acid Orange 6, Acid Orange 7, Acid Orange 10, Acid Orange 19, Acid Orange 20, Acid Orange 24, Yellow 6, Acid Yellow 9, Acid Yellow 36, Acid Yellow 199, Food Yellow 3; Acid Violet 7, Acid Violet 14, Acid Blue 113, Acid Blue 117, Acid Black 1, Acid Brown 4, Acid Brown 20, Acid Black 26, Acid Black 52, Food Black 1, Food Black 2 ; Food yellow 3 ou sunset yellow;

[0345] et à titre d'exemple de colorants de formule (XIX') on peut citer : Acid Red 111, Acid Red 134, Acid yellow 38.

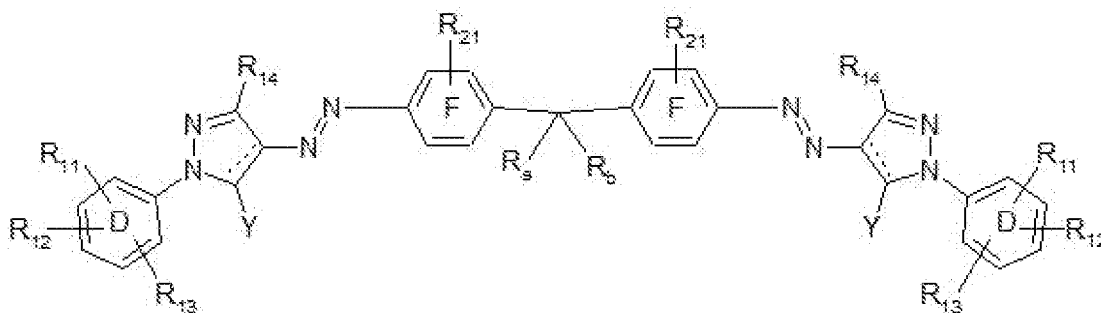
[0346] b) les colorants azo anioniques pyrrazolone de formule (XX) et (XX') :

[0347] [Chem.39]



(XX)

[0348] [Chem.40]



(XX')

[0349] formules (XX) et (XX') dans lesquelles :

- **R₁₁** , **R₁₂** et **R₁₃** , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, d'halogène, un groupement alkyle ou -(O)₂S(O-), M+ avec M+ tel que défini précédemment ;

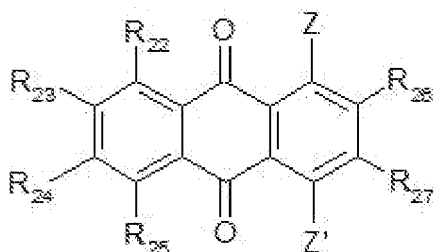
- **R₁₄** représente un atome d'hydrogène, un groupement alkyle ou un groupement -C(O)O-, M+ avec M+ tel que défini précédemment ;

- R_{15} représente un atome d'hydrogène ;
 - R_{16} représente un groupement oxo auquel cas R'_{16} est absent, ou alors R_{15} avec R_{16} forment ensemble une double liaison ;
 - R_{17} et R_{18} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, ou un groupement choisi parmi :
 - $(O)_2S(O)-$, $M+$ avec $M+$ tel que défini précédemment ;
 - $Ar-O-S(O)_2-$ avec Ar représentant un groupement aryle éventuellement substitué ; préférentiellement un phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements alkyle ;
 - R_{19} et R_{20} , forment ensemble soit une double liaison, soit un groupement benzo D' , éventuellement substitué ;
 - R'_{16} , R'_{19} et R'_{20} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle, ou hydroxy ;
 - R_{21} représente un atome d'hydrogène, un groupement alkyle, ou alkoxy ;
 - R_a et R_b identiques ou différents, sont tels que définis précédemment, préférentiellement R_a représente un atome d'hydrogène et R_b représente un groupement aryle ;
 - Y représente soit un groupement hydroxy soit un groupement oxo ;
 - $\sim \sim \sim$ représente une simple liaison lorsque Y est groupement oxo ; et représente une double liaison lorsque Y représente un groupement hydroxy ;
- étant entendu que les formules (XX) et (XX') comprennent au moins un radical sulfonate $(O)_2S(O)-$, $M+$ ou un radical carboxylate $-C(O)O-$, $M+$ sur un des cycles D ou E ; préférentiellement sulfonate de sodium;

[0350] A titre d'exemple de colorants de formule (XX) on peut citer : Acid Red 195, Acid Yellow 23, Acid Yellow 27, Acid Yellow 76, et à titre d'exemple de colorants de formule (XX') on peut citer : Acid Yellow 17 ;

[0351] c) les colorants anthraquinones de formule (XXI) et (XXI') :

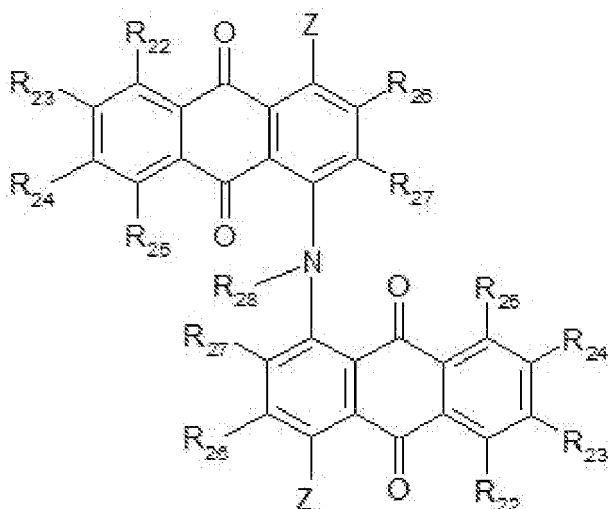
[0352] [Chem.41]



(XXI)

[0353]

[Chem.42]



(XXI')

[0354] formules (XXI) et (XXI') dans lesquelles :

- R_{22} , R_{23} , R_{24} , R_{25} , R_{26} et R_{27} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, d'halogène, ou un groupement choisi parmi :
 - alkyle ;
 - hydroxy, mercapto ;
 - alkoxy, alkylthio ;
 - aryloxy ou arylthio éventuellement substitué, préférentiellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi alkyle et $(O)_2S(O^-)$, M^+ avec M^+ tel que défini précédemment ;
 - aryl(alkyl)amino éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi alkyle et $(O)_2S(O^-)$, M^+ avec M^+ tel que défini précédemment ;
 - (di)(alkyl)amino ;
 - (di)(hydroxyalkyl)amino
 - $(O)_2S(O^-)$, M^+ avec M^+ tel que défini précédemment ;

[0355] Z' représente un atome d'hydrogène ou un groupement $NR_{28}R_{29}$ avec R_{28} et R_{29} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement choisi parmi :

- alkyle ;
- polyhydroxyalkyle tel que l'hydroxyéthyle ;
- aryle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements particulièrement i) alkyle tel que le méthyle, le n-dodécyle, le n-butyle ; ii) $(O)_2S(O^-)$, M^+ avec M^+ tel que défini précédemment ; iii) $R^o-C(X)-X'$, $R^o-X'-C(X)$, $R^o-X'-C(X)-X''$ avec R^o , X , X' et X'' tels que définis précédemment, préférentiellement R^o représente un

groupement alkyle ;

- cycloalkyle ; notamment cyclohexyle ;

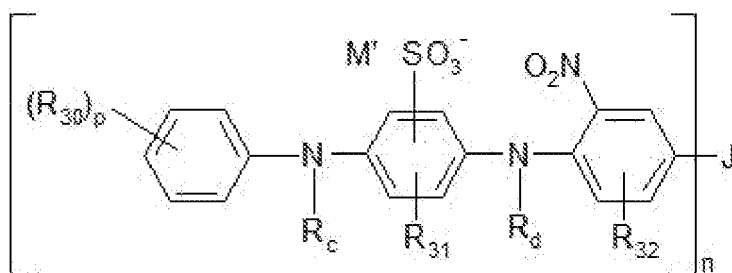
[0356] Z, représente un groupement choisi parmi hydroxy et NR'²⁸R'²⁹ avec R'²⁸ et R'²⁹, identiques ou différents, représentent les même atomes ou groupements que R²⁸ et R²⁹ tels que définis précédemment ;

étant entendu que les formules (XXI) et (XXI') comprennent au moins un radical sulfonate (O)₂S(O)-, M⁺ ou un radical carboxylate -C(O)O-, M⁺; préférentiellement sulfonate de sodium;

[0357] A titre d'exemple de colorants de formule (XXI) on peut citer : Acid Blue 25, Acid Blue 43, Acid Blue 62, Acid Blue 78, Acid Blue 129, Acid Blue 138, Acid Blue 140, Acid Blue 251, Acid Green 25, Acid Green 41, Acid Violet 42, Acid Violet 43, Mordant Red 3 ; EXT violet N° 2; et à titre d'exemple de colorants de formule (XXI') on peut citer : Acid Black 48 ;

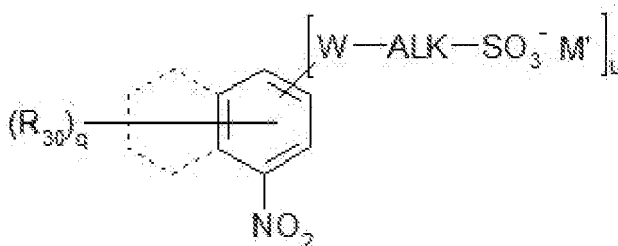
[0358] d) les colorants nitrés de formule (XXII), (XXII') :

[0359] [Chem.43]



(XXII)

[0360] [Chem.44]

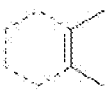


(XXII')

[0361] formules (XXII) et (XXII') dans lesquelles :

- R₃₀, R₃₁ et R₃₂, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, d'halogène, ou un groupement choisi parmi :
 - alkyle ;
 - alkoxy éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy,

- alkylthio éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy ;
- hydroxy, mercapto ;
 - nitro, nitroso ;
 - polyhalogénoalkyle ;
 - $R^{\circ}-C(X)-X'-$, $R^{\circ}-X'-C(X)-$, $R^{\circ}-X'-C(X)-X''-$ avec R° ; X, X' et X'' tels que définis précédemment ;
 - $(O)_2S(O)-$, M+ avec M+ tel que défini précédemment ;
 - $(O)CO-$, M+ avec M+ tel que défini précédemment ;
 - (di)(alkyl)amino ;
 - (di)(hydroxyalkyl)amino ;
 - hétérocycloalkyle tel que pipéridino, pipérazino ou morpholino ; particulièrement R_{30} , R_{31} et R_{32} représentent un atome d'hydrogène ;

- [0362] - Rc et Rd, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle ;
- W est tel que défini précédemment ; W représente particulièrement un groupement $-NH-$;
 - ALK représente un groupement alkylène divalent linéaire ou ramifié, en C_1-C_6 ; particulièrement ALK représente un groupement $-CH_2-CH_2-$;
 - n vaut 1 ou 2 ;
 - p représente un entier compris inclusivement entre 1 et 5 ;
 - q représente un entier compris inclusivement entre 1 et 4 ;
 - u vaut 0 ou 1 ;
 - lorsque n vaut 1, J représente un groupement nitro, ou nitroso ; particulièrement nitro ;
 - lorsque n vaut 2, J représente un atome d'oxygène, de soufre, ou un radical divalent $-S(O)_m-$ avec m représentant un entier 1 ou 2 ; préférentiellement J représente un radical $-SO_2-$;
 - M' représente un atome d'hydrogène ou un contre-ion cationique ;
 -  présent ou absent représente un groupement benzo éventuellement

substitué par un ou plusieurs groupement R30 tel que défini précédemment

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

- [0363] A titre d'exemple de colorants de formule (XXII) on peut citer : Acid Brown 13 ; Acid Orange 3 ; à titre d'exemple de colorants de formule (XXII') on peut citer : Acid Yellow 1, Sel de sodium de l'acide 2,4-dinitro-1-naphtol-7-sulfonique, Acide

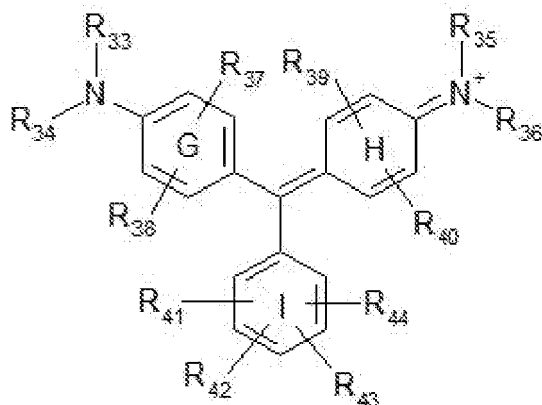
2-pipéridino 5-nitro benzène sulfonique, Acide

2(4'-N,N(2"-hydroxyéthyl)amino-2'-nitro)aniline éthane sulfonique, Acide

4-β-hydroxyéthylamino-3-nitrobenzène sulfonique; EXT D&C yellow 7 ;

[0364] d) les colorants triarylméthane de formule (XXIII):

[0365] [Chem.45]



(XXIII)

[0366] formule (XXIII) dans laquelle :

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

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

- alkyle ;
- alkoxy, alkylthio ;
- (di)(alkyl)amino ;
- hydroxy, mercapto ;
- nitro, nitroso ;
- $R^o-C(X)-X'-$, $R^o-X'-C(X)-$, $R^o-X'-C(X)-X''-$ avec R^o représentant un atome d'hydrogène, un groupement alkyle ou aryle ; X , X' et X'' , identiques ou différents, représentant un atome d'oxygène, de soufre ou NR avec R représentant un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle ;
- $(O)_2S(O)-$, $M+$ avec $M+$ représentant un atome d'hydrogène ou un contre-ion cationique ;
- $(O)CO--$, $M+$ avec $M+$ tel que défini précédemment ;
- ou alors deux groupements contigus R_{41} avec R_{42} ou R_{42} avec R_{43} ou R_{43} avec R_{44} forment ensemble un groupement fusionné benzo : I' ; avec I' éventuellement

substitués par un ou plusieurs groupements choisis parmi i) nitro ; ii) nitroso ; iii) $(O)_2S(O)-$, $M+$; iv) hydroxy ; v) mercapto ; vi) (di)(alkyl)amino ; vii) $R^o-C(X)-X'-$; viii) $R^o-X'-C(X)-$; ix) $R^o-X'-C(X)-X''-$; avec $M+$, R^o , X , X' , X'' tels que définis précédemment ;

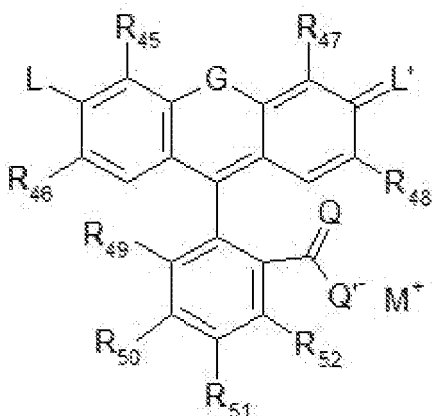
particulièrement R_{37} à R_{40} représentent un atome d'hydrogène, et R_{41} à R_{44} , identiques ou différents représentent un groupement hydroxy ou $(O)_2S(O)-$, $M+$; et lorsque R_{43} avec R_{44} forment ensemble un groupement benzo, il est substitué préférentiellement par un groupement $(O)_2S(O)-$;

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

[0367] A titre d'exemple de colorants de formule (XXIII) on peut citer : Acid Blue 1 ; Acid Blue 3 ; Acid Blue 7, Acid Blue 9 ; Acid Violet 49 ; Acid green 3 ; Acid green 5 ; Acid Green 50 ;

[0368] e) les colorants dérivés du xanthène de formule (XXIV) :

[0369] [Chem.46]



(XXIV)

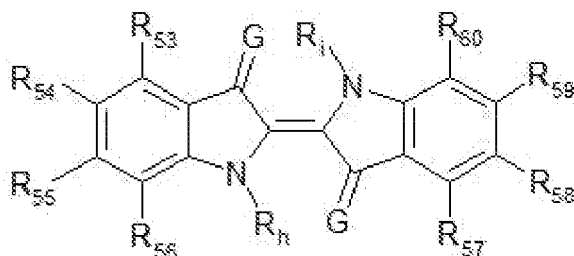
[0370] formule (XIV) dans laquelle :

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

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

- [0371]
- alkyle ;
 - alkoxy, alkylthio ;
 - hydroxy, mercapto ;
 - nitro, nitroso ;
 - $(O)_2S(O)-$, $M+$ avec $M+$ représentant un atome d'hydrogène ou un contre-ion cationique ;
 - $(O)CO-$, $M+$ avec $M+$ tel que défini précédemment ;

- particulièrement R_{53} , R_{54} , R_{55} et R_{48} représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène ;
- [0372] - G représente un atome d'oxygène, de soufre ou un groupement NRe avec Re tel que défini précédemment ; particulièrement G représente un atome d'oxygène ;
- L représente un alcoolate O-, M+ ; un thioalcoolate S-, M+ ou un groupement NRf, avec Rf représentant un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle, et M+ tel que défini précédemment ; M+ est particulièrement du sodium ou du potassium ;
- L' représente un atome d'oxygène, de soufre ou un groupement ammonium : $N+RfRg$, avec Rf et Rg, identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène, un groupement alkyle, aryle éventuellement substitué ; L' représente particulièrement un atome d'oxygène ou un groupement phénylamino éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements alkyle ou $(O)_mS(O)-$, M+ avec m et M+ tels que défini précédemment ;
- Q et Q', identiques ou différents, représentent un atome d'oxygène ou de soufre ; particulièrement Q et Q' représentent un atome d'oxygène ;
- M+ est tel que défini précédemment ;
- [0373] A titre d'exemple de colorants de formule (XXIV) on peut citer: Acid Yellow 73 ; Acid Red 51 ; Acid Red 52, Acid Red 87 ; Acid Red 92 ; Acid Red 95 ; Acid Violet 9 ;
- [0374] f) les colorants dérivés d'indole de formule (XXV) :
- [0375] [Chem.47]



(XXV)

- [0376] R_{53} , R_{54} , R_{55} , R_{56} , R_{57} , R_{58} , R_{59} et R_{60} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement choisi parmi :
- alkyle ;
 - alkoxy, alkylthio ;
 - hydroxy, mercapto ;
 - nitro, nitroso ;
 - $R^\circ-C(X)-X'-$, $R^\circ-X'-C(X)-$, $R^\circ-X'-C(X)-X''-$ avec R° représentant un atome d'hydrogène, un groupement alkyle ou aryle ; X, X' et X'', identiques ou différents, représentant un atome d'oxygène, de soufre ou NR avec R représentant un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle ;
 - $(O)_2S(O)-$, M+ avec M+ représentant un atome d'hydrogène ou un contre-ion ca-

tionique ;

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

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

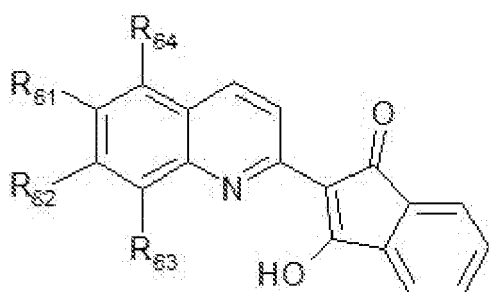
- Ri et Rh, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle ;

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

[0377] A titre d'exemple de colorants de formule (XXV) on peut citer : Acid Blue 74.

[0378] g) les colorants dérivés de quinoléine de formule (XXVI) :

[0379] [Chem.48]



(XXVI)

[0380] - R₆₁ représente un atome d'hydrogène, d'halogène ou un groupement alkyle ;

- R₆₂, R₆₃, et R₆₄, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement (O)₂S(O)-, M+ avec M+ représentant un atome d'hydrogène ou un contre-ion cationique ;

ou alors R₆₁ avec R₆₂, ou R₆₁ avec R₆₄, forment ensemble un groupement benzo éventuellement substitué par un ou plusieurs groupement (O)₂S(O)-, M+ avec M+ représentant un atome d'hydrogène ou un contre-ion cationique ;

étant entendu que la formule (XXV) comprend au moins un radical sulfonate (O)₂S(O)-, M+ préférentiellement sulfonate de sodium.

[0381] A titre d'exemple de colorants de formule (XXVI) on peut citer : Acid Yellow 2, Acid Yellow 3 et Acid Yellow 5.

[0382] 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.

- [0383] De préférence, les colorants directs sont choisis parmi les colorants directs anioniques.
- [0384] Le ou les agents colorants peuvent être présents en une teneur totale allant de 0,001 à 20 % en poids, de préférence de 0,005 à 15 % en poids par rapport au poids total de la composition (C).
- [0385] Le ou les pigments peuvent être présents en une teneur totale allant de 0,05 à 20 % en poids, de préférence de 0,1 à 15 % en poids, mieux de 1 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition (C).
- [0386] Le ou les colorants directs peuvent être présents en une teneur totale allant de 0,001 à 10 % en poids du poids total de la composition, de préférence de 0,005 à 5 % en poids du poids total de la composition (C).
- [0387] La composition (C) selon l'invention peut comprendre de l'eau. De préférence, l'eau est présente en une teneur allant de 0,1 % à 95 % en poids, plus préférentiellement de 1% à 90% en poids, mieux de 10 à 90% en poids par rapport au poids total de la composition.
- [0388] **Solvants organiques :**
- [0389] La composition (C) selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs solvants organiques.
- [0390] A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C₁-C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; les polyols et éthers de polyols comme le glycérol, le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, et leurs mélanges.
- [0391] Les solvants organiques peuvent être présents en une quantité totale comprise inclusivement entre 0,1 et 20 % en poids environ par rapport au poids total de la composition de coloration, de préférence entre 0,5 et 15 % en poids et plus préférentiellement compris inclusivement entre 1% et 15 % en poids par rapport au poids total de la composition (C).
- [0392] **Additifs :**
- [0393] La composition (C) peut également contenir tout adjuvant ou additif habituellement utilisé.
- [0394] Parmi les additifs susceptibles d'être contenus dans la composition, on peut citer les agents réducteurs, des agents épaississants, des adoucissants, des agents anti-mousse, des agents hydratants, des filtres UV, des peptisants, des solubilisants, des parfums, des tensio-actifs anioniques, cationiques, non ioniques ou amphotères, des protéines, des vitamines, des polymères, des conservateurs, des cires et leurs mélanges.
- [0395] La composition selon l'invention peut se présenter notamment sous forme de suspension, de dispersion, de gel, d'émulsion, notamment émulsion huile-dans-eau

(H/E) ou eau-dans-huile (E/H), ou multiple (E/H/E ou polyol/H/E ou H/E/H), sous forme de crème, de mousse, de stick, de dispersion de vésicules notamment de lipides ioniques ou non, de lotion biphasé ou multiphasé.

[0396] L'homme du métier pourra choisir la forme galénique appropriée, ainsi que sa méthode de préparation, sur la base de ses connaissances générales, en tenant compte d'une part de la nature des constituants utilisés, notamment de leur solubilité dans le support, et d'autre part de l'application envisagée pour la composition.

[0397] **Procédé de traitement des fibres kératiniques**

[0398] De préférence, le procédé de traitement des fibres kératiniques selon l'invention comprend en outre une étape d'application sur les fibres kératiniques d'une composition (D) comprenant au moins un composé siliconé comprenant au moins un groupement carboxylique.

[0399] **Composé siliconé à fonction carboxylique :**

[0400] La composition (D) selon l'invention comprend au moins un composé siliconé comprenant au moins un groupement carboxylique.

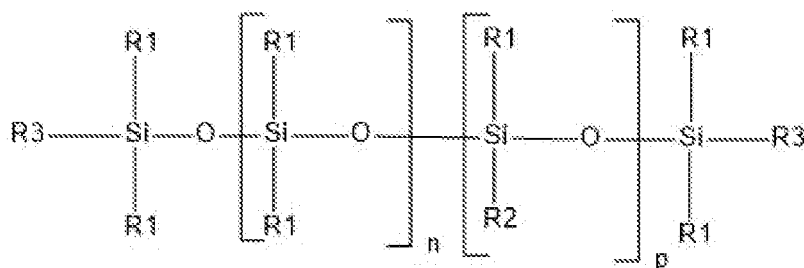
[0401] On entend par « groupement carboxylique » un groupement fonctionnel COOH ou COO⁻, le contre-ion du groupement COO⁻ pouvant être choisi parmi les métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux, les ammoniums quaternaires.

[0402] Les silicones susceptibles d'être utilisées peuvent être solubles ou insolubles dans la composition (D) selon l'invention ; elles peuvent se présenter sous forme d'huile, de cire, de résine ou de gomme ; les huiles et les gommages de silicone sont préférées.

[0403] Les silicones sont notamment décrites en détail dans l'ouvrage de Walter NOLL "Chemistry and Technology of Silicones" (1968), Academic Press.

[0404] De préférence, le ou les composés siliconés comprenant au moins un groupement carboxylique sont choisis parmi les organosiloxanes de formule (XXVII) suivante :

[0405] [Chem.49]



(XXVII)

[0406] Dans laquelle :

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

groupe alcoxy ayant de 1 à 20 atomes de carbone ou un groupe aryle ayant de 6 à 12 atomes de carbone;

- **R2** représente indépendamment un groupe $R_4\text{-COOM}$ avec R_4 représentant un groupe alkylène linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 4 à 16 atomes de carbone et M représentant un atome d'hydrogène ; un métal alcalin ou alcalino-terreux ou un ammonium quaternaire NR'_3 , avec R' identiques ou différents, représentant H ou alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ; un radical pyrrolidone comprenant un groupement carboxylique COOH ou un groupe $R_a\text{-(OR}_b)_x\text{-COOM}$ avec R_a représentant un groupe alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 4 atomes de carbone, R_b représentant un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, x étant un nombre entier allant de 1 à 200; et M représentant un atome d'hydrogène, un métal alcalin ou alcalino-terreux ou un ammonium quaternaire NR'_3 , avec R' identiques ou différents, représentant H ou un alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ;

- **R3** représentent indépendamment un groupe alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone ; un groupement hydroxy ; un groupe $R_4\text{-COOM}$ avec **R4** représentant un groupe alkylène linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 4 à 16 atomes de carbone et M représentant un atome d'hydrogène ; un métal alcalin ou alcalino-terreux ou un ammonium quaternaire NR'_3 , avec R' identiques ou différents, représentant H ou alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ; un groupe alcoxy ayant de 1 à 20 atomes de carbone ; un groupe aryle ayant de 6 à 12 atomes de carbone ou un groupe $R_a\text{-(OR}_b)_x\text{-COOM}$ avec R_a représentant un groupe alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 4 atomes de carbone, R_b représentant un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, x étant un nombre entier allant de 1 à 200; et M représentant un atome d'hydrogène, un métal alcalin ou alcalino-terreux ou un ammonium quaternaire NR'_3 , avec R' identiques ou différents, représentant H ou un alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ;

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

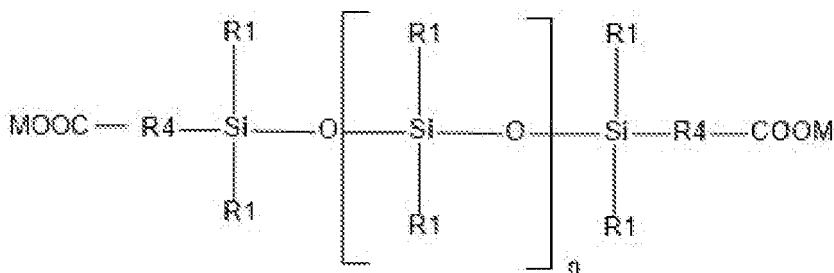
- **p** désigné un nombre entier allant de 0 à 1000 ;

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

[0407] Notamment, le ou les composés siliconés comprenant au moins un groupement carboxylique peuvent être choisis parmi les organosiloxanes de formule (XXVIII) suivante :

[0408]

[Chem.50]



(XXVIII)

[0409] Dans laquelle :

- **R1** représente indépendamment un groupe alkyl, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone encore mieux de 1 à 6 atomes de carbone ; préférentiellement méthyl ;

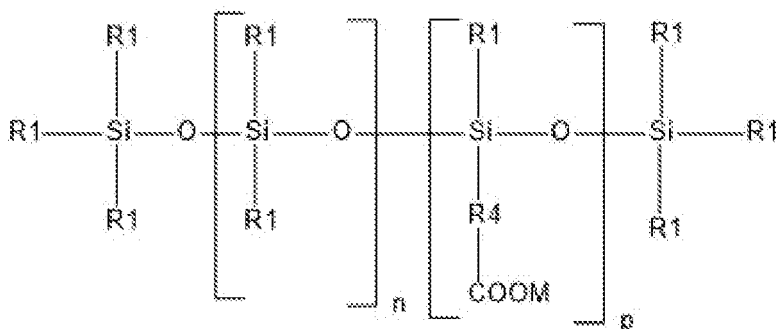
- **R4** représente indépendamment un groupe alkylène linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 4 à 16 atomes de carbone ; ou bien un groupe divalent $\text{R}_a - (\text{OR}_b)_x -$ avec **R_a** représentant un groupe alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 4 atomes de carbone, **R_b** représentant un groupe alkylène ayant de 1 à 4 atomes de carbone, et **x** étant un nombre entier allant de 1 à 200;

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

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

[0410] - les organosiloxanes de formule (XXIX) suivante :

[0411] [Chem.51]



(XXIX)

[0412] Dans laquelle :

- **R1** représente indépendamment un groupe alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, plus préférentiellement un méthyl;

- **R4** représente un groupe alkylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1

à 20 atomes de carbone, de préférence de 4 à 16 atomes de carbone; ou bien un groupe divalent $R_a-(OR_b)_x$ - avec R_a représentant un groupe alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 4 atomes de carbone, R_b représentant un groupe alkylène ayant de 1 à 4 atomes de carbone, et x étant un nombre entier allant de 1 à 200;

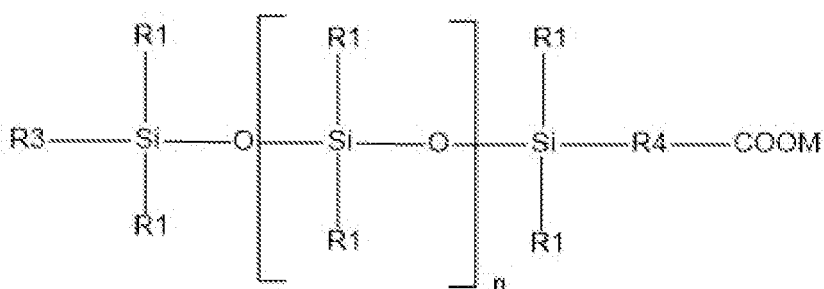
- **M** représente un atome d'hydrogène ; un métal alcalin ou alcalino-terreux ou un ammonium quaternaire NR'_3 , avec R' identiques ou différents, représentant H ou un alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone;

- **p** désigne un entier allant de 1 à 1000 ;

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

[0413] - les organosiloxanes de formule (XXX) suivante :

[0414] [Chem.52]



(XXX)

[0415] Dans laquelle :

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

- **R4** représente un groupe alkylène linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 4 à 16 atomes de carbone ; ou bien un groupe divalent $R_a-(OR_b)_x$ - avec R_a représentant un groupe alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 4 atomes de carbone, R_b représentant un groupe alkylène ayant de 1 à 4 atomes de carbone, et x étant un nombre entier allant de 1 à 200;

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

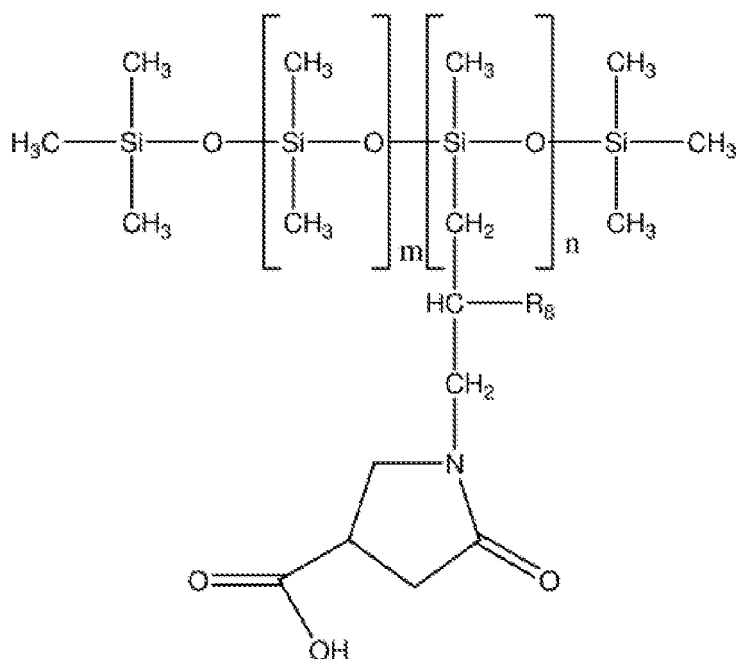
- **M** représente indépendamment un atome d'hydrogène, un métal alcalin ou alcalino-terreux ou un ammonium quaternaire NR'_3 , avec R' identiques ou différents, représentant H ou un alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ;

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

[0416] - les organosiloxanes de formule (XXXI) suivante :

[0417]

[Chem.53]



(XXXI)

[0418] Dans laquelle :

- **R₈** représente un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence un méthyl ;
- **m** désigne un nombre entier allant de 1 à 1000 ;
- **n** désigné un nombre entier allant de 1 à 1000.

[0419] -et leurs mélanges.

[0420] Parmi les organosiloxanes de formule (XXVIII), on peut citer les polydiméthylsiloxane (PDMS) à fonction terminale carboxy tels que les composés vendus par la société Momentive sous la dénomination commerciale SILFORM INX (nom INCI : Bis-Carboxydecyl dimethicone).

[0421] Parmi les organosiloxanes de formule (XXIX), on peut citer les polydiméthylsiloxane (PDMS) à fonction pendante carboxy tels que les composés vendus par la société Shin Etsu sous la dénomination commerciale X-22-3701E.

[0422] Parmi les organosiloxanes de formule (XXX), on peut citer les polydiméthylsiloxane (PDMS) à fonction terminale carboxy tels que les composés vendus par la société Shin Etsu sous la dénomination commerciale X-22-3710.

[0423] Parmi les organosiloxanes de formule (XXXI), on peut citer les composés vendus par la société Grant Industries sous la dénomination commerciale Grandsil SiW-PCA-10 (nom INCI : Diméthicone (and) PCA Dimethicone (and) Butylène Glycol (and) Decyl Glucoside).

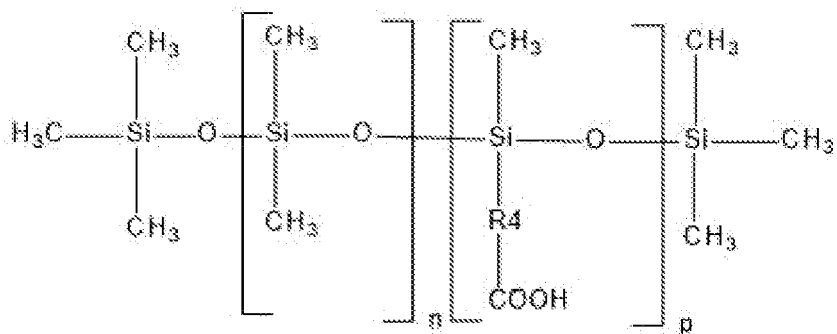
[0424] Les composés siliconés comprenant un groupement carboxylique peuvent par exemple correspondre aux composés décrits dans la demande de brevet EP186507 au

nom de Chisso Corporation introduit ici par référence.

[0425] De préférence, le ou les composés siliconés comprenant au moins un groupement carboxylique sont choisis parmi les organopolysiloxane de formule (XXVIII), les organopolysiloxane de formule (XXIX) et leurs mélanges.

[0426] Plus préférentiellement, le ou les composés siliconés comprenant au moins un groupement carboxylique sont choisis parmi les organopolysiloxane de formule (XXIXa) suivante :

[0427] [Chem.54]



(XXIXa)

[0428] Dans laquelle :

- **R₄** représente un groupe alkylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 4 à 16 atomes de carbone, voire de 8 à 12 atomes de carbone ;

- **p** désigne un entier allant de 1 à 1000 ;

- **n** désigne un entier allant de 1 à 1000.

[0429] La quantité totale du ou des composés siliconés comprenant au moins un groupement carboxylique, présents dans la composition (D) selon l'invention, va de préférence de 0,01 à 20% en poids, plus préférentiellement de 0, 1 à 15% en poids, et mieux encore de 0,5 à 10% en poids, par rapport au poids total de la composition (D).

[0430] **Huiles**

[0431] La composition (D) peut comprendre une ou plusieurs huile(s).

[0432] De préférence, la composition (D) comprend une ou plusieurs huile(s). Plus préférentiellement la composition (D) comprend une ou plusieurs huile(s) choisie(s) parmi les alcanes.

[0433] Par « *huile* », on entend un corps gras liquide à température ambiante (25 °C) et à pression atmosphérique (760 mm Hg ou 1,013 105 Pa).

[0434] L'huile peut être volatile ou non volatile.

[0435] Par « *huile volatile* », on entend une huile susceptible de s'évaporer au contact de la peau en moins d'une heure, à température ambiante et pression atmosphérique. L'huile

volatile est une huile cosmétique volatile, liquide à température ambiante. Plus précisément, une huile volatile présente une vitesse d'évaporation comprise entre 0.01 et 200 mg/cm²/min, bornes incluses (voir protocole pour mesurer la vitesse d'évaporation indiquée dans le texte ci-dessous).

- [0436] Par « *huile non volatile* », on entend une huile restant sur la peau ou la fibre kératinique à température ambiante et pression atmosphérique. Plus précisément, une huile non volatile présente une vitesse d'évaporation strictement inférieure à 0.01 mg/cm²/min (voir protocole pour mesurer la vitesse d'évaporation indiquée dans le texte ci-dessous).
- [0437] De préférence, la composition comprend une ou plusieurs huile(s) choisie(s) parmi les alcanes en C₆-C₁₆ et/ou leurs mélanges.
- [0438] En ce qui concerne les alcanes en C₆-C₁₆, ces derniers peuvent être linéaires, ramifiés, éventuellement cycliques.
- [0439] On peut citer notamment les alcanes ramifiés en C₈-C₁₆ comme les iso-alcanes (appelées aussi isoparaffines) en C₈-C₁₆, l'isododécane, l'isodécane, l'isohexadécane et par exemple les huiles vendues sous les noms commerciaux d'Isopars ou de Permetyls, et leurs mélanges.
- [0440] On peut citer également les alcanes linéaires, de préférence d'origine végétale, comprenant de 7 à 15 atomes de carbone, en particulier de 9 à 14 atomes de carbone, et plus particulièrement de 11 à 13 atomes de carbone.
- [0441] A titre d'exemple d'alcane linéaire convenant à l'invention, on peut citer le n-heptane (C₇), le n-octane (C₈), le n-nonane (C₉), le n-décane (C₁₀), le n-undécane (C₁₁), le n-dodécane (C₁₂), le n-tridécane (C₁₃), le n-tétradécane (C₁₄), le n-pentadécane (C₁₅), et leurs mélanges, et en particulier le mélange de n-undécane (C₁₁) et de n-tridécane (C₁₃) décrit à l'exemple 1 de la demande WO2008/155059 de la Société Cognis.
- [0442] On peut également citer le n-dodécane (C₁₂) et le n-tétradécane (C₁₄) vendus par Sasol respectivement sous les références PARAFOL 12-97 et PARAFOL 14-97, ainsi que leurs mélanges.
- [0443] A titre d'exemple d'alcanes convenant à l'invention, on peut mentionner les alcanes décrits dans les demandes de brevets WO 2007/068371 et WO2008/155059. Ces alcanes sont obtenus à partir d'alcools gras, eux-mêmes obtenus à partir d'huile de coprah ou de palme.
- [0444] Selon un mode de réalisation particulier, la composition comprend de l'isododécane. Un tel composé est par exemple l'isododécane vendu sous la référence ISO-DODECANE par INEOS.
- [0445] De préférence, la composition (D) comprend une ou plusieurs huile(s) choisie(s) parmi les alcanes en C₈-C₁₆, plus préférentiellement parmi l'isododécane, l'isohexadécane, le tétradécane et/ou leurs mélanges.

- [0446] Plus préférentiellement, la composition (D) comprend de l'isododécane.
- [0447] La composition selon l'invention peut comprendre une ou plusieurs huiles présentes en une quantité totale comprise entre 10% et 99% en poids, de préférence entre 20% et 99% en poids, mieux entre 30% et 99% en poids par rapport au poids total de la composition.
- [0448] La composition (D) peut comprendre au moins au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges tels que décrits précédemment.
- [0449] **Protocole :**
- [0450] La composition (C) et/ou la composition (D) décrite ci-dessus peuvent être mises en œuvre sur fibres kératiniques sèches ou humides, ainsi que sur tous types de fibres, claires ou foncées, naturelles ou colorées, permanentées, décolorées ou défrisées.
- [0451] Selon un mode de réalisation préféré, la composition (C) et la composition (D) sont appliquées simultanément sur les fibres kératiniques.
- [0452] Selon un autre mode de réalisation préféré, la composition (D) est appliquée sur les fibres kératiniques après l'application de la composition (C) sur les fibres kératiniques.
- [0453] Selon un autre mode de réalisation préféré, la composition (D) est appliquée sur les fibres kératiniques avant l'application de la composition (C) sur les fibres kératiniques.
- [0454] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les fibres kératiniques sont lavées avant application de la composition (C) et/ou de la composition (D).
- [0455] De préférence, une étape de lavage, de rinçage, d'essorage ou de séchage est mise en œuvre après l'application de la composition (C) sur les fibres kératiniques et avant l'application de la composition (D) sur les fibres kératiniques.
- [0456] Plus préférentiellement, une étape de séchage est mise en œuvre après l'application de la composition (C) sur les fibres kératiniques et avant l'application de la composition (D) sur les fibres kératiniques.
- [0457] L'application sur les fibres peut être mise en œuvre par tout moyen classique, en particulier au moyen d'un peigne, d'un pinceau, d'une brosse, d'une éponge ou aux doigts.
- [0458] L'application de la composition (C) et/ou la composition (D) sur les fibres kératiniques, est généralement mis en œuvre à température ambiante (entre 15 à 25°C).
- [0459] Après application de la composition (C) sur les fibres kératiniques, on peut attendre entre 1 minute et 6 heures, en particulier entre 1 minutes et 2 heures, plus particulièrement entre 1 minutes et 1 heures, plus préférentiellement entre 1 minutes et 30 minutes, avant par exemple l'application de la composition (D) sur les fibres kératiniques ou par exemple une étape de lavage, de rinçage, d'essorage ou de séchage.
- [0460] De préférence, il n'y a pas de temps de pose après l'application de la composition (C) sur les fibres kératiniques et avant l'application de la composition (D) sur les fibres ké-

ratiniques.

- [0461] Après l'application de la composition (C) et/ou de la composition (D), les fibres peuvent être laissées à sécher ou séchées, par exemple à une température supérieure ou égale à 30 °C.
- [0462] Le procédé selon l'invention peut ainsi comprendre une étape d'application de chaleur sur les fibres kératiniques à l'aide d'un outil chauffant.
- [0463] L'étape d'application de chaleur du procédé de l'invention peut être mise en œuvre à l'aide d'un casque, d'un sèche-cheveux, d'un fer à lisser ou à boucler, d'un climazon...
- [0464] De préférence, l'étape d'application de chaleur du procédé de l'invention est mise en œuvre à l'aide d'un sèche-cheveux.
- [0465] Lorsque le procédé de l'invention met en œuvre une étape d'application de chaleur sur les fibres kératiniques, l'étape d'application de chaleur sur les fibres kératiniques a lieu après l'application de la composition (C) et/ou (D) sur les fibres kératiniques.
- [0466] Durant l'étape d'application de chaleur sur les fibres kératiniques, une action mécanique sur les mèches peut être exercée telle qu'un peignage, un brossage, le passage des doigts.
- [0467] Lorsque l'étape d'application de chaleur sur les fibres kératiniques est mise en œuvre à l'aide d'un casque ou d'un sèche-cheveux, la température est de préférence comprise entre 30 et 110°C, préférentiellement entre 50 et 90°C.
- [0468] Lorsque l'étape d'application de chaleur sur les fibres kératiniques est mise en œuvre à l'aide d'un fer à lisser, la température est de préférence comprise entre 110 et 220°C, de préférence entre 140 et 200°C.
- [0469] Dans une variante particulière, le procédé de l'invention met en œuvre une étape (b1) d'application de chaleur à l'aide d'un casque, d'un sèche-cheveux ou d'un climazon, de préférence d'un sèche-cheveux et une étape (b2) d'application de la chaleur à l'aide d'un fer à lisser ou à boucler, de préférence d'un fer à lisser.
- [0470] L'étape (b1) peut être réalisée avant l'étape (b2).
- [0471] Durant l'étape (b1), aussi appelée étape de séchage, les fibres peuvent être séchées, par exemple à une température supérieure ou égale à 30 °C. Selon un mode de réalisation particulier, cette température est supérieure à 40°C. Selon un mode de réalisation particulier, cette température est supérieure à 45°C et inférieure à 110°C.
- [0472] De préférence, si les fibres sont séchées, elles le sont, en plus d'un apport de chaleur, avec un flux d'air. Ce flux d'air pendant le séchage permet d'améliorer l'individualisation du gainage.
- [0473] Durant le séchage, une action mécanique sur les mèches peut être exercée telle qu'un peignage, un brossage, le passage des doigts.
- [0474] Durant l'étape (b2), le passage du fer à lisser ou à boucler, de préférence du fer à lisser peut-être réalisé à une température allant de 110 et 220°C, de préférence entre

140 et 200°C.

[0475] Après l'étape de chauffage, une étape de mise en forme peut être mise en œuvre avec par exemple un fer à lisser, la température pour l'étape de mise en forme est comprise entre 110 et 220°C, de préférence entre 140 et 200°C.

[0476] De préférence, l'invention est un procédé de traitement des fibres kératiniques, telles que les cheveux, comprenant :

- i) l'application sur lesdites fibres d'une composition (C) comprenant :
 - a) au moins un composé (poly)carbodiimide tel que décrit précédemment,
 - b) au moins une dispersion aqueuse de particules de polymère(s) choisi(s) parmi les polyuréthanes, les polymères acryliques, et leurs mélanges, telle que décrite précédemment,
 - c) optionnellement au moins une silicone telle que décrite précédemment,
 - d) au moins au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges, puis
- ii) optionnellement un temps de pose de ladite composition (C) sur les fibres de 1 minute à 30 minutes, de préférence de 1 à 20 minutes; puis
- iii) optionnellement une étape de lavage, de rinçage, d'essorage ou de séchage desdites fibres, puis
- iv) l'application sur lesdites fibres d'une composition (D) comprenant au moins un composé siliconé comprenant au moins un groupement carboxylique tel que décrit précédemment ; puis
- v) optionnellement un temps de pose de ladite composition (D) sur les fibres de 1 minutes à 30 minutes, de préférence de 1 à 20 minutes; puis
- vi) optionnellement une étape de lavage, de rinçage, d'essorage ou de séchage desdites fibres.

[0477] De préférence, l'étape d'application de la composition (C) sur les fibres kératiniques est répétée plusieurs fois.

[0478] Selon un mode de réalisation préféré, le procédé de traitement des fibres kératiniques est un procédé de traitement des fibres kératiniques telles que les cheveux consistant à mélanger extemporanément au moment de l'emploi au moins deux compositions (C1) et (C2) et à appliquer le mélange sur les fibres kératiniques, avec :

- la composition (C1) comprenant au moins un composé (poly)carbodiimide tel que décrit précédemment; et
 - la composition (C2) comprenant au moins une dispersion aqueuse de particules de polymère(s) choisi(s) parmi les polyuréthanes, les polymères acryliques, et leurs mélanges, telle que décrite précédemment;
- la composition (C1) et/ou la composition (C2) comprenant au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges, et

comprenant optionnellement au moins une silicone telle que définie précédemment.

[0479] De préférence, la composition (C2) comprend au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges.

[0480] De préférence, la composition (C1) ne comprend pas au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges.

[0481] Selon ce mode de réalisation, les compositions (C1) et (C2) sont mélangées de préférence moins de 15 minutes avant l'application sur les fibres kératiniques, plus préférentiellement moins de 10 minutes avant l'application, mieux moins de 5 minutes avant l'application.

[0482] Le rapport pondéral entre la composition (C1) et la composition (C2) va de préférence 0,1 à 10, préférentiellement de 0,2 à 5, mieux de 0,5 à 2, voire de 0,6 à 1,5. Dans un mode de réalisation particulier, le rapport pondéral entre la composition (C1) et la composition (C2) est égal à 1.

[0483] Selon un mode de réalisation particulier, le procédé de traitement des fibres kératiniques est un procédé de traitement des fibres kératiniques telles que les cheveux consistant à mélanger extemporanément au moment de l'emploi au moins deux compositions (C1) et (C2) et à appliquer le mélange sur les fibres kératiniques, avec :

- la composition (C1) comprenant au moins un composé (poly)carbodiimide tel que décrit précédemment; et

- la composition (C2) comprenant au moins une dispersion aqueuse de particules de polymère(s) choisi(s) parmi les polyuréthanes, les polymères acryliques, et leurs mélanges, telle que décrite précédemment;

la composition (C1) et/ou la composition (C2) comprenant au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges, et comprenant optionnellement au moins une silicone telle que définie précédemment, et une composition (D) tel que décrite précédemment étant appliquée sur les fibres kératiniques avant et/ou après l'application du mélange des compositions (C1) et (C2) sur les fibres kératiniques.

[0484] La présente invention concerne également un dispositif de traitement des fibres kératiniques, comprenant un ou plusieurs compartiments contenant :

- dans un premier compartiment (E1), une composition (C) telle que définie précédemment; et

- optionnellement, dans un deuxième compartiment (E2), une composition (D) telle que définie précédemment.

[0485] Selon une variante particulière de l'invention, la présente invention concerne un dispositif de traitement des fibres kératiniques telles que les cheveux comprenant au moins deux compartiments contenant :

- dans un premier compartiment (F1), une composition (C1) comprenant au moins un

composé (poly)carbodiimide tel que défini précédemment et;

- dans un deuxième compartiment (F2), une composition (C2) comprenant au moins une dispersion aqueuse de particules de polymère(s) choisi(s) parmi les polyuréthanes, les polymères acryliques, et leurs mélanges telle que définie précédemment, la composition (C1) et/ou la composition (C2) comprenant au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges, et comprenant optionnellement au moins une silicone telle que définie précédemment, et,
- optionnellement, dans un troisième compartiment (F3), une composition (D) telle que définie précédemment.

[0486] La quantité totale du ou des composé (poly)carbodiimide, va de préférence de 0,01 à 40% en poids, plus préférentiellement de 0,1 à 30% en poids, mieux de 0,5 à 25% en poids, mieux encore de 1 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition (C1).

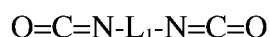
[0487] La quantité totale de la ou des dispersions aqueuses de particules de polymères, va de préférence de 0,1 à 40% en poids, plus préférentiellement de 0,1 à 35% en poids, et mieux encore de 0,2 à 30% en poids, par rapport au poids total de la composition (C2).

[0488] La ou (les) silicone(s) peuvent être présente(s) en une quantité totale variant de 0,01% à 20% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,05 à 15% en, plus préférentiellement de 0,1 à 10% en poids, plus préférentiellement de 0,1 à 5% en poids par rapport au poids total de la composition (C1) et/ou (C2).

[0489] La présente invention va maintenant être décrite de manière plus spécifique par le biais d'exemples, qui ne sont nullement limitatifs de la portée de l'invention. Toutefois les exemples permettent de supporter des caractéristiques spécifiques, variantes, et modes de réalisation préférés de l'invention.

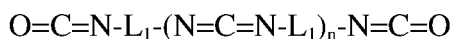
[0490] Le ou les (poly)carbodiimide de l'invention sont accessibles par les méthodes de synthèses connues de l'homme du métier à partir de produits commerciaux ou de réactifs synthétisables selon des réactions chimiques également connues de l'homme du métier. On peut citer par exemple l'ouvrage *Sciences of Synthesis* – Houben – Weyl *Methods of Molecular Transformations*, 2005, Georg Thiem Verlag Kg, Rudigerstrasse 14, D-70469 Stuttgart, ou le brevet américain US 4,284,730 ou la demande canadienne CA 2 509 861.

[0491] Plus particulièrement le procédé de préparation des (poly)carbodiimides de l'invention met en œuvre lors d'une première étape un réactif diisocyanate (1) :



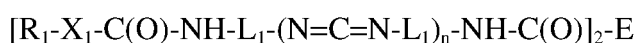
avec L_1 tel que défini précédemment qui réagit en présence de catalyseur de carboimidation (2) tel que ceux décrits dans US 4,284,730 notamment les catalyseurs phosphorés particulièrement choisis parmi les phospholènes oxydes et phospholènes sulfoxydes, les diaza et oxazaphospholanes, de préférence sous atmosphère inerte

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



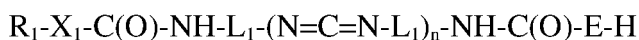
avec L_1 et n tels que définis précédemment. Du benzoyl halogène tel que le chlorure de benzoyle peut être ajouté pour désactiver le catalyseur.

- [0492] Pour obtenir des (poly)carbodiimides « symétriques », lors de la deuxième étape du procédé de préparation, le composé (3) réagit avec 1 équivalent molaire (1 éq) de réactif nucléophile $\text{R}_1-\text{X}_1-\text{H}$ puis 0,5 éq. de réactif $\text{H}-\text{E}-\text{H}$ avec R_1 , X_1 et E tels que définis précédemment, pour conduire au composé « symétrique » (4) :



avec R_1 , X_1 , L_1 , n , et E tels que définis précédemment. Selon une variante pour obtenir le composé (4) à partir de (3) il est possible d'ajouter en premier 0,5 éq. de réactif $\text{H}-\text{E}-\text{H}$, puis 1 éq. de réactif $\text{R}_1-\text{X}_1-\text{H}$.

- [0493] Pour obtenir des (poly)carbodiimides « dissymétriques », lors de la deuxième étape du procédé de préparation le composé (3) réagit avec 1 équivalent molaire (1 éq) de réactif nucléophile $\text{R}_1-\text{X}_1-\text{H}$ puis 1 éq. de réactif $\text{H}-\text{E}-\text{H}$ avec R_1 , X_1 et E tels que définis précédemment, pour conduire au composé (5) :



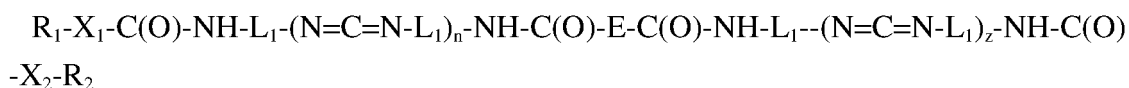
avec R_1 , X_1 , L_1 , n , et E tels que définis précédemment.

- [0494] Selon une variante pour obtenir le composé (5) à partir de (3) il est possible d'ajouter en premier 1 éq. de réactif $\text{R}_1-\text{X}_1-\text{H}$, puis 0,5 éq. de réactif $\text{H}-\text{E}-\text{H}$.

- [0495] Lors d'une troisième étape le composé (5) réagit avec 1 éq. de composé (6)

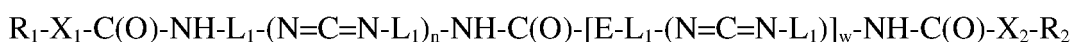
$\text{R}_2-\text{X}_2-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{L}_1-(\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{L}_1)_z-\text{N}=\text{C}=\text{O}$, préparé au préalable à partir de composé (3')

$\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{L}_1-(\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{L}_1)_z-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ avec L_1 et z tels que définis précédemment qui réagit avec 1 éq de réactif nucléophile $\text{R}_2-\text{X}_2-\text{H}$ avec L_1 , R_2 , X_2 , et z tels que définis précédemment, pour conduire au composé dissymétrique (7) :



- [0496] Il est également possible de faire réagir le composé (3') avec $1/w$ équivalent de $\text{H}-\text{E}-\text{H}$ pour conduire au composé (8) :

$\text{H}-[\text{E}-\text{L}_1-(\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{L}_1)]_w-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{X}_2-\text{R}_2$. Ce dernier peut ensuite réagir avec 1 éq de composé (3) pour conduire au (poly)carbodiimide de l'invention (9) :



avec L_1 , R_2 , X_2 , n , z , R_1 , X_1 et E tels que définis précédemment.

- [0497] Les composés (poly)carbodiimides tout comme tous les intermédiaires réactionnels et

réactifs peuvent être purifiés avec des méthodes classiques connues par l'homme du métier, telles l'extraction à l'eau et solvant organique non miscible dans l'eau, précipitation, centrifugation, filtration, et/ou chromatographie.

Exemple

[0498] **Exemple 1 : Procédé de synthèse du composé (poly)carbodiimide**

[0499] Dans un ballon tricol de 500 mL munit d'un thermomètre, d'un agitateur et d'un tube à reflux, 50 grammes de Dicyclohexylmethane 4,4'-Diisocyanate et 0,5 gramme de 4,5-Dihydro-3-methyl-1-phenyl-1H-phosphole 1-oxide ont été introduits sous agitation.

[0500] Le milieu réactionnel a été chauffé à 140°C sous azote pendant 4 heures en suivant la réaction par spectroscopie infrarouge à travers l'absorption des fonctions isocyanate entre 2200 et 2300 cm⁻¹, puis refroidit à 120°C.

[0501] Dans le milieu réactionnel sont introduits sous agitation un mélange de 5,3 grammes de polyethylene glycol monomethyl ether et de 1,2 grammes de 1,4-Butanediol. La température de 120°C est maintenue jusqu'à la disparition totale des fonctions isocyanates suivis par spectroscopie infrarouge à 2200-2300cm⁻¹, puis refroidit à température ambiante.

[0502] Après refroidissement à température ambiante, le milieu réactionnel est versé au goutte à goutte sous forte agitation dans un bécher en verre de 500 mL contenant 85g d'eau distillée pour conduire au produit désiré sous forme d'un liquide jaune translucide.

[0503] **Exemple 2 :**

[0504] Composition Base coat : quantités exprimées en g de matière première en l'état/100g

[0505] [Tableaux1]

Composition	C1
Polycarbodiimide ⁽¹⁾	24
Amodimethicone (and) Trideceth-5 (and) Trideceth-10 ⁽²⁾	5
Conservateur(s), épaississant éventuellement neutralisé	qs
Eau	Qsp 100

[0506] (1) synthétisé selon le procédé de synthèse décrit à l'exemple 1 (à 40% de matière active dans eau),

(2) vendu par la société WACKER sous la dénomination BELSIL ADM LOG 1

[0507]

[Tableaux2]

Composition	C2
Acrylates copolymer ⁽³⁾	40
Amodimethicone (and) Trideceth-5 (and) Trideceth-10 ⁽²⁾	5
Iron oxide (CI 77491)	12
Conservateur(s), épaississant éventuellement neutralisé	qs
Eau	Qsp 100

[0508] (3) vendu par la société DAITO KASEI KOGYO sous la dénomination commerciale DAITOSOL 3000SLPN-PE1 (dispersion aqueuse à 30% de matière active)

[0509] La composition C1 est mélangée à la composition C2 à un ratio 50/50 pour obtenir la composition C.

[0510] Composition Top coat : quantités exprimées en g de matière première en l'état/100g

[0511] [Tableaux3]

Composition	D
Organopolysiloxane à groupement carboxylique ⁽⁴⁾	2
Isododecane	Qsp 100

[0512] (4) vendu par la société SHIN ETSU sous la dénomination commerciale X-22-3701E

[0513] Protocole :

[0514] La composition C (composition base coat) est appliquée sur des mèches de cheveux secs naturels à 90% blancs, à raison de 0,5g de composition par gramme de mèche.

[0515] Les mèches de cheveux sont ensuite séchées au sèche-cheveux avec un peigne, puis peignées.

[0516] Puis, deux protocoles distincts sont ensuite appliqués sur les mèches de cheveux ainsi traités :

- la composition D (composition top coat) est appliquée sur lesdites mèches de cheveux secs traitées par la composition C, à raison de 0,5g de composition par gramme de mèche ; ou

- aucune composition D (composition top coat) n'est appliquée sur les mèches de cheveux traitées par la composition C.

[0517] Les mèches de cheveux traitées avec la composition C et la composition C + D sont ensuite peignées et séchées au sèche-cheveux. Les mèches de cheveux sont laissées à température ambiante pendant 24h.

[0518] Résultats :

[0519] Les mèches de cheveux traitées avec la composition C + D présentent un gainage

coloré homogène et lisse sur les cheveux avec de bonnes propriétés cosmétiques, notamment en termes de douceur, de toucher et une bonne individualisation des cheveux.

[0520] Les mèches de cheveux traitées avec la composition C seule présentent un gainage coloré sur les cheveux présentant de moins bonnes propriétés cosmétiques, notamment en termes de douceur et de toucher que les mèches de cheveux traitées avec la composition C+D.

[0521] **Exemple 3 :**

[0522] La composition C telle que décrite dans l'exemple 2 est préparée.

[0523] Les compositions ci-dessous sont préparées.

[0524] Composition Base coat : quantités exprimées en g de matière première en l'état/100g

[0525] [Tableaux4]

Composition	C1'
Polycarbodiimide ⁽¹⁾	24
Conservateur(s), épaississant éventuellement neutralisé	qs
Eau	Qsp 100

[0526] (1) synthétisé selon le procédé de synthèse décrit à l'exemple 1 (à 40% de matière active dans eau).

[0527] [Tableaux5]

Composition	C2'
Acrylates copolymer ⁽²⁾	40
Iron oxide (CI 77491)	12
Conservateur(s), épaississant éventuellement neutralisé	qs
Eau	Qsp 100

[0528] (2) vendu par la société DAITO KASEI KOGYO sous la dénomination commerciale DAITOSOL 3000SLPN-PE1.

[0529] La composition C1' est mélangée à la composition C2' à un ratio 50/50 pour obtenir la composition C'.

[0530] Protocole :

[0531] Les compositions C et C' (composition base coat) sont appliquées sur des mèches de cheveux secs naturels à 90% blancs, à raison de 0,5g de composition par gramme de mèche.

[0532] Les mèches de cheveux sont ensuite séchées au sèche-cheveux avec un peigne, puis peignées.

- [0533] Puis, la composition D (composition top coat) décrite dans l'exemple 2 est appliquée sur lesdites mèches de cheveux secs traitées par la composition C et par la composition C', à raison de 0,5g de composition par gramme de mèche.
- [0534] Les mèches de cheveux traitées avec la composition D sont ensuite peignées et séchées au sèche-cheveux. Les mèches de cheveux sont laissées à température ambiante pendant 24h.
- [0535] 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.
- [0536] Protocole du shampoing :
- [0537] Les mèches de cheveux colorées sont peignées, humidifiées sous l'eau à 35°C avant d'être passées entre les doigts 5 fois pendant 5 secondes. Les mèches de cheveux sont ensuite essorées entre deux doigts.
- [0538] Un shampoing standard (Garnier Ultra Doux) est appliqué de manière homogène sur les mèches colorées à raison de 0,4g de shampoing standard par gramme de mèches, en malaxant doucement les mèches de cheveux dans sa longueur (6 passages) pendant 15 secondes, de la racine à la pointe.
- [0539] Les mèches de cheveux sont ensuite placées dans un verre de montre et laissées reposer pendant 1 minute.
- [0540] Ensuite, les mèches de cheveux sont rincées à l'eau en passant la mèche entre les doigts (15 passages). Les mèches de cheveux sont ensuite essorées entre deux doigts avant le shampoing suivant.
- [0541] Une fois que les épreuves de plusieurs shampoings sont effectuées, les mèches de cheveux sont peignées et séchées au sèche-cheveux.
- [0542] Résultats :
- [0543] 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).
- [0544] 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.
- [0545] La rémanence de la coloration est évaluée par l'écart de couleur ΔE entre les mèches colorées avant shampoing, puis après avoir subi 5 shampoings selon le protocole décrit ci-dessus. Plus la valeur de ΔE est faible, plus la couleur est rémanente aux shampoings.
- [0546] La valeur de ΔE est calculée selon l'équation suivante :
- [0547] [Math.1]
- $$\Delta E = \sqrt{(L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2}$$
- [0548] Dans cette équation, L*a*b* représentent les valeurs mesurées après coloration des

cheveux et après avoir subi des shampoings, et $L_0^*a_0^*b_0^*$ représentent les valeurs mesurées après coloration des cheveux mais avant shampoings.

[0549] [Tableaux6]

Compositions	Nombre de shampoings	L^*	a^*	b^*	ΔE
Composition C+D	0	35,2	29,5	22,9	0
	5	37,0	27,7	21,5	2,9
Composition C'+D	0	34,8	28,1	21,9	-
	5	42,9	21,4	16,8	11,7

[0550] Les mèches de cheveux colorées avec la composition C + D selon l'invention, et lavées avec cinq shampoings présentent des valeurs de ΔE faibles. Ainsi, le gainage coloré des fibres kératiniques obtenu avec les compositions C+ D présente une bonne rémanence aux shampoings.

[0551] Les mèches de cheveux colorées avec la composition C' + D selon l'invention, et lavées avec cinq shampoings présentent également une bonne rémanence aux shampoings.

[0552] **Exemple 4 :**

[0553] Composition base coat : quantités exprimées en g de matière première en l'état/100g

[0554] [Tableaux7]

Composition	C''
Polycarbodiimide ⁽¹⁾	12
Amodiméthicone (and) Trideceth-5 (and) Trideceth-10 ⁽²⁾	5
Acrylates copolymère ⁽³⁾	20
Iron oxide (CI 77491)	6
Conservateur(s), épaississant éventuellement neutralisé	qs
Eau	Qsp 100

[0555] (1) synthétisé selon le procédé de synthèse décrit à l'exemple 1 (à 40% de matière active dans eau).

(2) vendu par la société WACKER sous la dénomination BELSIL ADM LOG 1

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

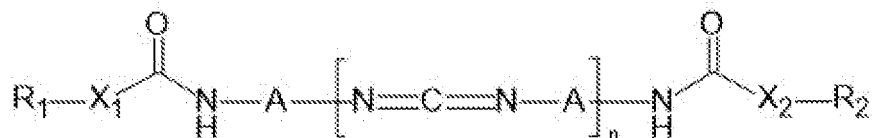
[0556] Protocole :

[0557] La composition C'' (composition base coat) est appliquée sur des mèches de cheveux secs naturels à 90% blancs, à raison de 0,5g de composition par gramme de mèche.

- [0558] Les mèches de cheveux sont ensuite séchées au sèche-cheveux avec un peigne, puis peignées.
- [0559] Puis, la composition D (composition top coat) décrite dans l'exemple 2 est appliquée sur lesdites mèches de cheveux secs traitées par la composition C'', à raison de 0,5g de composition par gramme de mèche.
- [0560] Les mèches de cheveux traitées avec la composition D sont ensuite peignées et séchées au sèche-cheveux. Les mèches de cheveux sont laissées à température ambiante pendant 24h.
- [0561] Résultats :
- [0562] Les mèches de cheveux traitées avec la composition C'' + D présentent un gainage coloré homogène et lisse sur les cheveux avec de bonnes propriétés cosmétiques, notamment en termes de douceur, de toucher et une bonne individualisation des cheveux. Le gainage coloré des fibres kératiniques présente une bonne rémanence aux shampoings.

Revendications

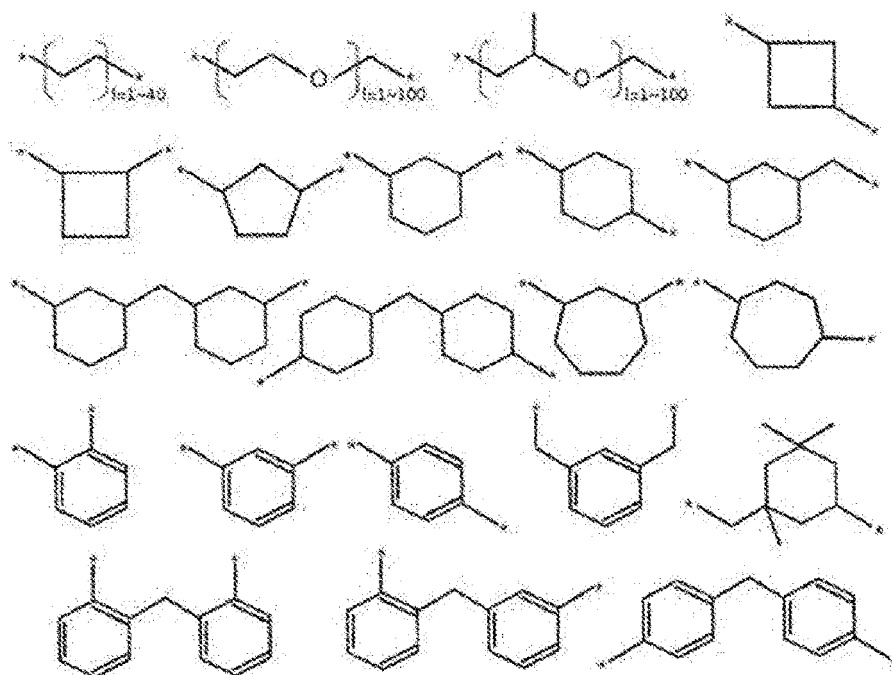
- [Revendication 1] Procédé de traitement des fibres kératiniques, comprenant l'application sur les fibres kératiniques d'une composition (C) comprenant :
- a) au moins un composé (poly)carbodiimide,
 - b) au moins une dispersion aqueuse de particules de polymère(s) choisi(s) parmi les polyuréthanes, les polymères acryliques, et leurs mélanges,
 - c) au moins une silicone, et
 - d) au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges.
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le ou les composé(s) (poly)carbodiimide est (sont) choisi(s) parmi les composés de formule (I) suivante :



(I)

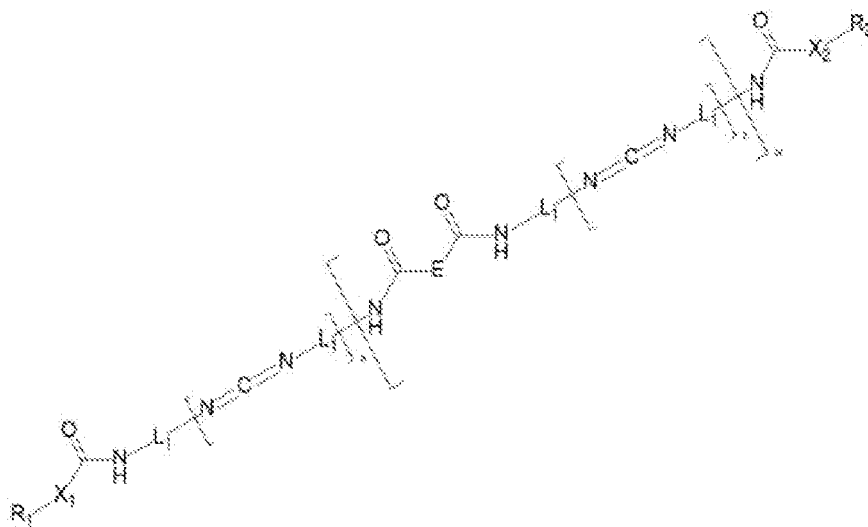
dans laquelle :

- X_1 et X_2 représentent, indépendamment, un atome d'oxygène O, un atome de soufre S ou un groupement NH ,
- R_1 et R_2 représentent indépendamment un radical hydrocarboné, de préférence alkyle, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s),
- n désigne un nombre entier allant de 1 à 100, et
- A est un monomère choisi parmi les composés ci-dessous :



[Revendication 3]

Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le ou les composé(s) (poly)carbodiimide est (sont) choisi(s) parmi les composés de formule (II) suivante :



(II)

formule (II) dans laquelle :

- $\mathbf{X}_1$ et $\mathbf{X}_2$ représentent, indépendamment, un atome d'oxygène O, un atome de soufre S ou un atome d'azote NH ;
- $\mathbf{R}_1$ et $\mathbf{R}_2$ représentent indépendamment un radical hydrocarboné éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s),
- $\mathbf{n}$ et $\mathbf{z}$ désignent un nombre entier allant de 1 à 20, avec $\mathbf{n} + \mathbf{z} \geq 2$ et $\mathbf{w}$ désigne un nombre entier allant de 1 à 3 ;

- **L**₁ représente indépendamment un radical hydrocarboné aliphatique divalent en C₁-C₁₈, un radical cycloalkylène en C₃-C₁₅, un groupement hétérocycloalkylène en C₃-C₁₂, ou un groupement arylène en C₆-C₁₄, et leurs mélanges ;
- **E** représente indépendamment un groupement choisi parmi :
 - -O-R₃-O-; -S-R₄-S-; -R₅-N(R₆)-R₄-N(R₆)-R₅;
 dans lequel **R**₃ et **R**₄ représentent indépendamment un radical hydrocarboné divalent éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s) ;
- **R**₅ représente indépendamment une liaison covalente ou un radical hydrocarboné saturé divalent, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s) ;
- **R**₆ représente indépendamment un atome d'hydrogène, ou un radical hydrocarboné éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s).

[Revendication 4]

Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le ou les composé(s) (poly)carbodiimide est (sont) choisi(s) parmi les composés de formule (II) dans laquelle :

- **X**₁ et **X**₂ représentent indépendamment un atome d'oxygène ;
- **R**₁ et **R**₂, sont choisis indépendamment parmi les dialkylaminoalcools, les esters alkyliques d'acide hydroxycarboxylique et les éthers monoalkyliques de (poly)alkylèneglycol, dans lesquels un groupement hydroxy a été retiré, et leurs mélanges ;
- **n** et **z** désignent un nombre entier allant de 1 à 20, avec $n+z \geq 2$ et **w** est égal à 1 ;
- **L**₁ est choisi parmi un radical hydrocarboné aliphatique divalent en C₁-C₁₈, un radical cycloalkylène en C₃-C₁₅, un groupement hétérocycloalkylène en C₃-C₁₂, ou un groupement arylène en C₆-C₁₄, et leurs mélanges ;
- **E** représente indépendamment un groupement choisi parmi :
 - -O-R₃-O-; -S-R₄-S-; -R₅-N(R₆)-R₄-N(R₆)-R₅;
 dans lequel **R**₃ et **R**₄ sont choisis indépendamment parmi un radical arylène en C₆-C₁₄, un radical cycloalkylène en C₃-C₁₂, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C₁-C₁₈, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges ;
- lorsque **R**₅ n'est pas une liaison covalente, **R**₅ est choisi parmi un radical arylène en C₆-C₁₄, un radical cycloalkylène en C₃-C₁₂, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C₁-C₁₈, éventuellement interrompu par un

ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges ; et

- **R**₆ est choisi parmi un radical arylène en C₆-C₁₄, un radical cycloalkylène en C₃-C₁₂, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C₁-C₁₈, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges.

[Revendication 5]

Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 ou 4, caractérisé en ce que le ou les composé(s) (poly)carbodiimide est (sont) choisi(s) parmi les composés de formule (II) dans laquelle :

- **X**₁ et **X**₂ représentent indépendamment un atome d'oxygène ;

- **R**₁ et **R**₂, sont indépendamment des éthers monoalkyliques de (poly)alkylèneglycol, dans lesquels un groupement hydroxy a été retiré ;

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

- **L**₁ est un radical cycloalkylène en C₃-C₁₅ ;

- **E** représente indépendamment un groupement choisi parmi :

- -O-R₃-O- ; -S-R₄-S- ; -R₅-N(R₆)-R₄-N(R₆)-R₅- ;

dans lequel **R**₃ et **R**₄ sont choisis indépendamment parmi un radical arylène en C₆-C₁₄, un radical cycloalkylène en C₃-C₁₂, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C₁-C₁₈, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges ;

- lorsque **R**₅ n'est pas une liaison covalente, **R**₅ est choisi parmi un radical arylène en C₆-C₁₄, un radical cycloalkylène en C₃-C₁₂, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C₁-C₁₈, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges ; et

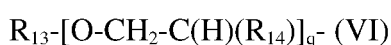
- **R**₆ est choisi parmi un radical arylène en C₆-C₁₄, un radical cycloalkylène en C₃-C₁₂, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C₁-C₁₈, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges.

[Revendication 6]

Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 5, caractérisé en ce que le ou les composé(s) (poly)carbodiimide est (sont) choisi(s) parmi les composés de formule (II) dans laquelle :

- **X**₁ et **X**₂ représentent indépendamment un atome d'oxygène ;

- **R**₁ et **R**₂, représentent indépendamment le composé de formule (VI) suivante :



dans laquelle **R**₁₃ représente un groupe alkyle en C₁-C₄ ou un phényle, de préférence un groupe alkyle en C₁-C₄, plus préférentiellement un méthyl, **R**₁₄ représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyl en C₁ -

C_4 , de préférence un atome d'hydrogène et q désigne un nombre entier allant de 4 à 30 ;

- n et z désignent un nombre entier allant de 2 à 20, avec $n+z$ allant de 4 à 10 et w est égal à 1 ;

- L_1 est un radical cycloalkylène en C_3-C_{15} tel que cyclopentylène, cycloheptylène, cyclohexylène et le 4,4-dicyclohexylène méthane, et

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

[Revendication 7]

Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 6, caractérisé en ce que le ou les composé(s) (poly)carbodiimide est (sont) choisi(s) parmi les composés de formule (II) dans laquelle :

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

- R_1 et R_2 , représentent indépendamment le composé de formule (VI) suivante :



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

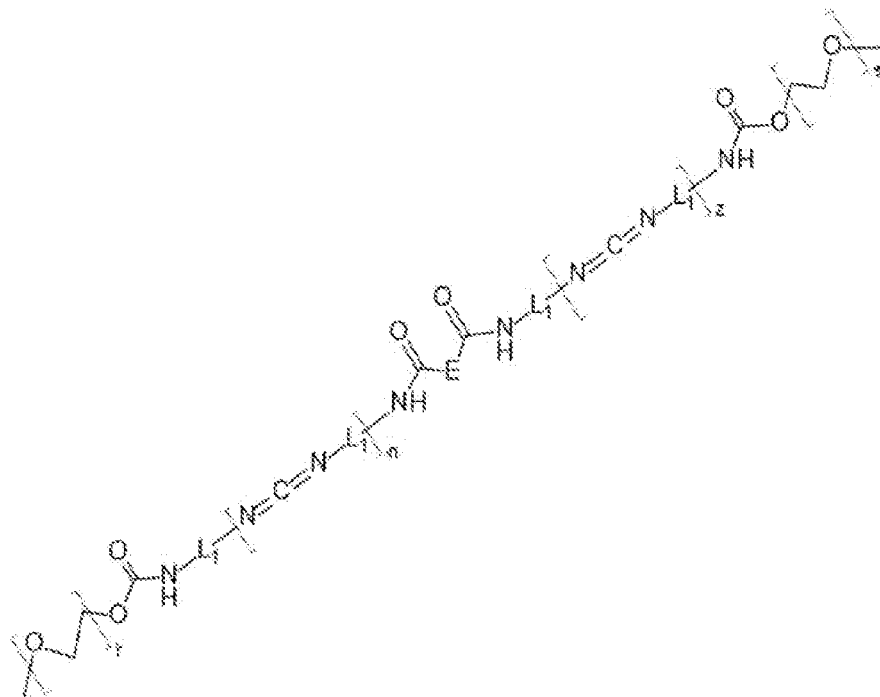
- n et z désignent un nombre entier allant de 1 à 20, avec $n+z$ allant de 4 à 10 et w est égal à 1 ;

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

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

[Revendication 8]

Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 7, caractérisé en ce que le ou les composé(s) (poly)carbodiimide est(sont) choisi(s) parmi les composés de formule (XII) suivante :



(XII)

dans laquelle L_1 est le 4,4-dicyclohexylène méthane, n et z désignent un nombre entier allant de 1 à 20, avec $n+z$ allant de 4 à 10, E représente un groupement $-O-R_3-O-$ dans lequel R_3 représente un radical alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_{18} tel que méthylène, propylène, butylène éthylène, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et r et s désignent un nombre entier allant de 4 à 30.

[Revendication 9]

Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la quantité totale du ou des composé(s) (poly)carbodiimide va de 0,01 à 40% en poids, de préférence de 0,1 à 30% en poids, mieux de 0,5 à 25% en poids, et mieux encore de 1 à 10% en poids, par rapport au poids total de la composition (C).

[Revendication 10]

Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les dispersions aqueuses de particules de polymère(s) sont choisies parmi les dispersions aqueuses de particules de polymères acryliques, de préférence parmi les dispersions aqueuses de particules de polymères acryliques filmogènes.

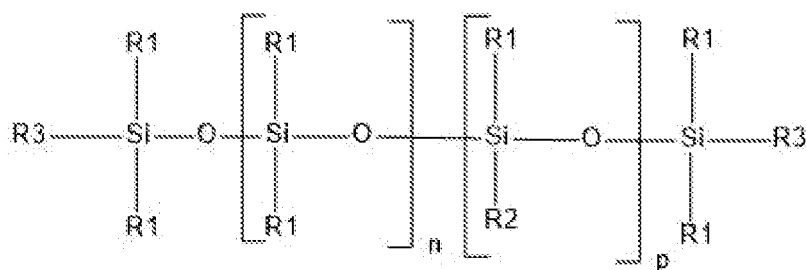
[Revendication 11]

Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les polymères acryliques comprennent un ou plusieurs motifs issus des monomères suivants :

a) acide (méth)acrylique; et

b) (méth)acrylate d'alkyle en C_1 à C_{30} , plus préférentiellement en C_1 à C

- 20, encore mieux en C₁ à C₁₀, et encore plus particulièrement en C₁ à C₄.
- [Revendication 12] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la quantité totale de la ou des dispersions aqueuses de particules de polymères, présentes dans la composition, va de 0,1 à 40% en poids, plus préférentiellement de 0,1 à 35% en poids, et mieux encore de 0,2 à 30% en poids, par rapport au poids total de la composition (C).
- [Revendication 13] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la ou les silicones sont choisies parmi les silicones non aminées, les silicones aminées et leurs mélanges.
- [Revendication 14] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la ou lesdites silicone(s) est (sont) présente(s) en une quantité totale variant de 0,01% à 20% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,05 à 15% en poids, plus préférentiellement de 0,1 à 10% en poids, plus préférentiellement de 0,1 à 5% en poids par rapport au poids total de la composition (C).
- [Revendication 15] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape d'application sur les fibres kératiniques d'une composition (D) comprenant au moins un composé siliconé comprenant au moins un groupement carboxylique.
- [Revendication 16] Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que le ou les composés siliconés comprenant au moins un groupement carboxylique sont choisis parmi les organosiloxanes de formule (XXVII) suivante :



(XXVII)

dans laquelle :

- **R1** représentent indépendamment un groupe alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone ; un groupement hydroxy ; un groupe alcoxy ayant de 1 à 20 atomes de carbone ou un groupe aryle ayant de 6 à 12 atomes de carbone;
- **R2** représente indépendamment un groupe R4-COOM avec **R4** représentant un groupe alkylène linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 20

atomes de carbone, de préférence de 4 à 16 atomes de carbone et **M** représentant un atome d'hydrogène ; un métal alcalin ou alcalino-terreux ou un ammonium quaternaire NR'_3 , avec **R'** identiques ou différents, représentant H ou alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ; un radical pyrrolidone comprenant un groupement carboxylique COOH ou un groupe $\text{R}_a-(\text{OR}_b)_x-\text{COOM}$ avec **R_a** représentant un groupe alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 4 atomes de carbone, **R_b** représentant un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, **x** étant un nombre entier allant de 1 à 200; et **M** représentant un atome d'hydrogène ; un métal alcalin ou alcalino-terreux ou un ammonium quaternaire NR'_3 , avec **R'** identiques ou différents, représentant H ou alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ;

- **R3** représentent indépendamment un groupe alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone ; un groupement hydroxy ; un groupe R4-COOM avec **R4** représentant un groupe alkylène linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 4 à 16 atomes de carbone et **M** représentant un atome d'hydrogène ; un métal alcalin ou alcalino-terreux ou un ammonium quaternaire NR'_3 , avec **R'** identiques ou différents, représentant H ou alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ; un groupe alcoxy ayant de 1 à 20 atomes de carbone ; un groupe aryle ayant de 6 à 12 atomes de carbone ou un groupe $\text{R}_a-(\text{OR}_b)_x-\text{COOM}$ avec **R_a** représentant un groupe alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 4 atomes de carbone, **R_b** représentant un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, **x** étant un nombre entier allant de 1 à 200; et **M** représentant un atome d'hydrogène ; un métal alcalin ou alcalino-terreux ou un ammonium quaternaire NR'_3 , avec **R'** identiques ou différents, représentant H ou alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone;

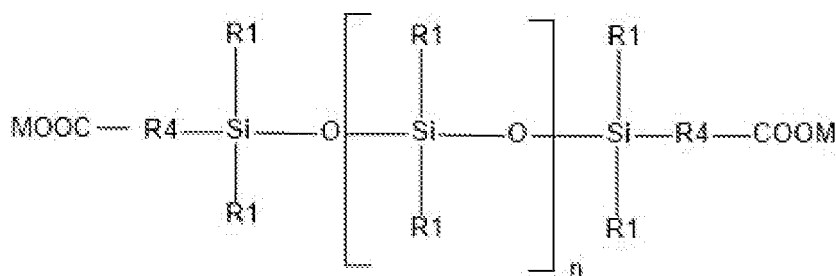
- **n** désigne un nombre entier allant de 1 à 1000 ;

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

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

[Revendication 17]

Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 ou 16, caractérisé en ce que le ou les composés siliconés comprenant au moins un groupement carboxylique sont choisis parmi les organosiloxanes de formule (XXVIII) suivante :



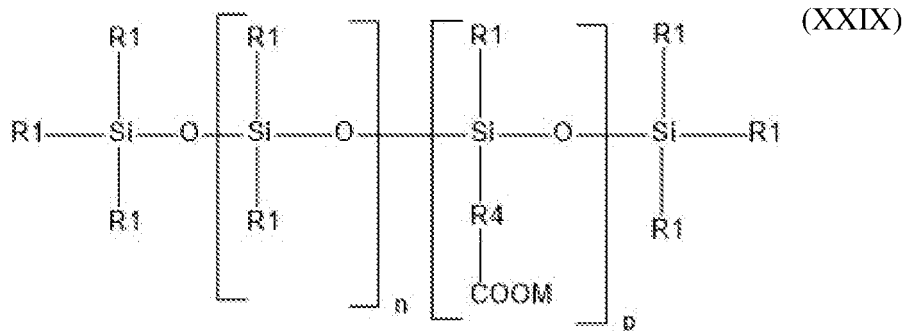
(XXVIII)

dans laquelle :

- **R1** représente indépendamment un groupe alkyl, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone encore mieux de 1 à 6 atomes de carbone ; préférentiellement méthyl ;
- **R4** représente indépendamment un groupe alkylène linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 4 à 16 atomes de carbone ; ou bien un groupe divalent $\text{R}_a - (\text{OR}_b)_x$ avec **R_a** représentant un groupe alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 4 atomes de carbone, **R_b** représentant un groupe alkylène ayant de 1 à 4 atomes de carbone, et **x** étant un nombre entier allant de 1 à 200;
- **M** représente indépendamment un atome d'hydrogène, un métal alcalin ou alcalino-terreux ou un ammonium quaternaire NR'_3 , avec **R'** identiques ou différents, représentant H ou un alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone;
- **n** désigne un nombre entier allant de 1 à 1000.

[Revendication 18]

Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 ou 16, caractérisé en ce que le ou les composés siliconés comprenant au moins un groupement carboxylique sont choisis parmi les organosiloxanes de formule (XXIX) suivante :



dans laquelle:

- **R1** représente indépendamment un groupe alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, plus préférentiellement un méthyl;
- **R4** représente un groupe alkylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 4 à 16 atomes de carbone ; ou bien un groupe divalent $R_a-(OR_b)_x$ - avec **R_a** représentant un groupe alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 4 atomes de carbone, **R_b** représentant un groupe alkylène ayant de 1 à 4 atomes de carbone, et **x** étant un nombre entier allant de 1 à 200;
- **M** représente un atome d'hydrogène ; un métal alcalin ou alcalino-terreux ou un ammonium quaternaire NR'_3 , avec **R'** identiques ou différents, représentant H ou un alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone;
- **p** désigne un entier allant de 1 à 1000 ;
- **n** désigne un entier allant de 1 à 1000 .

- [Revendication 19] Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 18, caractérisé en ce que la quantité totale du ou des composés siliconés comprenant au moins un groupement carboxylique présents dans la composition (D) va de 0,01 à 20% en poids, plus préférentiellement de 0, 1 à 15% en poids, et mieux encore de 0,5 à 10% en poids, par rapport au poids total de la composition (D).
- [Revendication 20] Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 19, caractérisé en ce que la composition (D) comprend une ou plusieurs huile(s), de préférence choisie(s) parmi les alcanes en C_8 - C_{16} , plus préférentiellement parmi l'isododécane, l'isohexadécane, le tétradécane et/ou leurs mélanges.
- [Revendication 21] Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 20, caractérisé en ce que la composition (C) et la composition (D) sont appliquées simultanément sur les fibres kératiniques.
- [Revendication 22] Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 20, caractérisé en ce que la composition (D) est appliquée sur les fibres kératiniques après l'application de la composition (C) sur les fibres kératiniques.
- [Revendication 23] Dispositif de traitement des fibres kératiniques comprenant un ou plusieurs compartiments contenant :
- dans un premier compartiment (E1), une composition (C) telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 14; et
 - optionnellement, dans un deuxième compartiment (E2), une composition (D) telle que définie selon l'une quelconque des revendications

15 à 20.

[Revendication 24]

Dispositif de traitement des fibres kératiniques comprenant au moins deux compartiments contenant :

- dans un premier compartiment (F1), une composition (C1) comprenant au moins un composé (poly)carbodiimide tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 et

- dans un deuxième compartiment (F2), une composition (C2) comprenant au moins une dispersion aqueuse de particules de polymère(s) choisi(s) parmi les polyuréthanes, les polymères acryliques, et leurs mélanges telle que définie selon l'une quelconque des revendications 10 ou 11,

la composition (C1) et/ou la composition (C2) comprenant au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges, et comprenant optionnellement au moins une silicone telle que définie selon la revendication 13, et

- optionnellement dans un troisième compartiment (F3), une composition (D) telle que définie selon l'une quelconque des revendications 15 à 20.

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☐ Le demandeur a maintenu les revendications.

☒ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

WO 2019/211050 A1 (HFC PRESTIGE INT
HOLDING SWITZERLAND S A R L [CH])
7 novembre 2019 (2019-11-07)

WO 2018/079774 A1 (ASAHI GLASS CO LTD
[JP]) 3 mai 2018 (2018-05-03)

WO 2016/084971 A1 (OREAL [FR]; KITSUKA
KENTA [JP] ET AL.)
2 juin 2016 (2016-06-02)

US 2018/371237 A1 (TSUKAMOTO NAMI [JP] ET
AL) 27 décembre 2018 (2018-12-27)

A. J. Derksen: "Polycarbodiimides as
classification-free and easy to use
crosslinkers for water-based coatings",

,
8 juillet 2017 (2017-07-08), XP055719203,
Extrait de l'Internet:
URL: <https://web.archive.org/web/20170708064027/https://www.pcimag.com/ext/resources/WhitePapers/2017/Stahl-Polymers-White-paper-PolyCarbodiimide-Crosslinkers.pdf>
[extrait le 2020-07-30]

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

NEANT

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT