(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

COURBEVOIE

(11) **N° de publication :** ***3 130 559***

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

(21) **N° d'enregistrement national :** **21 13899**

(51) Int Cl[8] : ***A 61 K 8/04*** *(2022.01), A 61 K 8/84, 8/49, 8/89, 8/19, A 61 Q 5/10*

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 17.12.21.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 23.06.23 Bulletin 23/25.

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

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

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

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

(72) **Inventeur(s) :** PORTAL Julien, GREAVES Andrew, CHARRIER Alexandra et SABATIE Laurent.

(73) **Titulaire(s) :** L'OREAL SA.

(74) **Mandataire(s) :**

(54) Procédé de coloration des fibres kératiniques mettant en œuvre un (co)polymère à base de fonctions acétoacétates, un agent réticulant, un agent colorant et un composé métallique.

(57) La présente invention concerne un procédé de coloration des fibres kératiniques particulier comprenant notamment l'application sur les fibres kératiniques d'au moins un copolymère à base de fonctions acétoacétates, un agent réticulant, un agent colorant et un composé métallique.

FR 3 130 559 - A1

Description

Titre de l'invention : Procédé de coloration des fibres kératiniques mettant en œuvre un (co)polymère à base de fonctions acétoacétates, un agent réticulant, un agent colorant et un composé métallique

Domaine technique de l'invention

[0001] La présente invention concerne un procédé de coloration des fibres kératiniques particulier comprenant notamment l'application sur les fibres kératiniques d'au moins un (co)polymère à base de fonctions acétoacétates, un agent réticulant, un agent colorant et un composé métallique.

Contexte de l'invention

[0002] Les produits cosmétiques nécessitent souvent l'emploi de polymères filmogènes pour obtenir un dépôt du produit sur les matières kératiniques présentant de bonnes propriétés cosmétiques. En particulier, il est nécessaire que le dépôt filmogène présente une bonne tenue, notamment que le dépôt ne transfère pas lors du contact avec les doigts, les vêtements, ainsi qu'une bonne tenue au contact de l'eau, notamment de la pluie ou lors de la douche ou bien encore de la transpiration. Le sébum de la peau peut également endommager le dépôt filmogène.

[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 notamment de colorants directs pour des colorations non permanentes ou de précurseurs de colorants pour des colorations permanentes.

[0004] La coloration directe consiste à teindre les fibres kératiniques avec des compositions tinctoriales contenant des colorants directs. Ces colorants sont des molécules colorées et colorantes ayant une affinité pour les fibres kératiniques. Ils sont appliqués sur les fibres kératiniques pendant un temps nécessaire à l'obtention de la coloration désirée, puis rincés.

[0005] Les colorants classiques qui sont utilisés sont en particulier des colorants du type nitré benzénique, anthraquinonique, nitropyridinique, azoïque, xanthénique, acridinique, azinique, triarylméthane ou des colorants naturels.

[0006] Certains de ces colorants peuvent être utilisés dans des conditions éclaircissantes ce qui permet d'obtenir des colorations visibles sur des cheveux foncés.

[0007] Une autre méthode de coloration non permanente consiste à utiliser des pigments. En effet, l'utilisation de pigment à la surface des fibres kératiniques permet en général d'obtenir des colorations visibles sur cheveux foncés puisque le pigment en surface masque la couleur naturelle de la fibre. L'utilisation de pigment pour colorer des fibres kératiniques est par exemple décrite dans la demande de brevet FR 2 741 530, qui

préconise l'utilisation pour la coloration temporaire des fibres kératiniques d'une composition comprenant au moins une dispersion de particules de polymère filmogène comportant au moins une fonction acide et au moins un pigment dispersé dans la phase continue de ladite dispersion.

[0008] Les colorations non permanentes à base de colorants directs et/ou de pigments peuvent présenter l'inconvénient d'avoir une faible résistance à l'eau et/ou aux shampooings ainsi qu'aux agents extérieurs tels que le sébum, la transpiration, les actions mécaniques telles que le brossage et/ou les frottements. Les colorations obtenues peuvent également générer du tâchage et/ou du transfert, en particulier lorsque les fibres sont mouillées. Par ailleurs, le protocole de shampooing peut varier d'un utilisateur à l'autre, notamment en ce qui concerne la durée du temps de pose du shampooing, un temps de pose plus long pouvant être à l'origine d'une moins bonne tenue de la coloration au shampooing.

[0009] De plus, les compositions de coloration non permanentes 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.

[0010] Par ailleurs, la sélectivité de la coloration obtenue par ce type de procédé peut parfois être importante, c'est-à-dire que des écarts de coloration parfois importants peuvent être observés tout au long d'une même fibre kératinique qui comporte en général des zones différemment sensibilisées de sa racine à la pointe.

[0011] Il existe donc un réel besoin de mettre au point un procédé de coloration des fibres kératiniques qui permet d'obtenir une coloration satisfaisante et ayant une meilleure rémanence aux shampooings, la rémanence étant indépendante du protocole de shampooing suivi par l'utilisateur et étant notamment observée pour des durées de temps de pose du shampooing importantes, i.e. d'au moins une minute. Un tel procédé devra également permettre d'obtenir une coloration avec une faible sélectivité, c'est-à-dire des écarts de coloration faibles observés tout au long d'une même fibre kératinique qui comporte en général des zones différemment sensibilisées de sa racine à la pointe.

[0012] La demanderesse a découvert de manière surprenante que tout ou partie de ces objectifs peuvent être atteints par le procédé selon la présente invention.

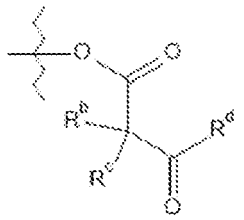
Résumé de l'invention

[0013] Selon un premier aspect, la présente invention a pour objet un procédé de coloration des fibres kératiniques comprenant les étapes i) à iv) suivantes :

i) application sur les fibres kératiniques d'une dispersion aqueuse **(D)** comprenant :

a) au moins un (co)polymère possédant au moins un motif acétoacétate de formule

(I) :



(I)

dans laquelle :

- $\mathbf{R^b}$ et $\mathbf{R^c}$, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C_1-C_4) alkyle, linéaire ou ramifié, avec de préférence $\mathbf{R^b}$ et $\mathbf{R^c}$ représentant un atome d'hydrogène ; et
- $\mathbf{R^d}$ représente un groupe (C_1-C_4) alkyle, linéaire ou ramifié, et de préférence un groupe méthyle ;
- le symbole :



figure la liaison covalente établie entre le motif de formule **(I)** et le reste du (co)polymère ;

b) au moins une polyvinylpyrrolidone ; et

c) de l'eau ;

ii) application sur les fibres kératiniques d'au moins un agent réticulant choisi parmi :

a') les composés aminés choisis parmi les composés polyaminés ayant au moins deux groupes amine primaire et/ou amine secondaire, les aminoalcoxysilanes, et leurs mélanges ; et/ou

b') les composés hydroxylés organiques ou inorganiques, polymériques ou non, de préférence organiques ou siliconés, choisis parmi les composés polyhydroxylés ayant au moins deux groupes hydroxyles; et/ou

c') les composés thiolés, organiques ou inorganiques, polymériques ou non, de préférence organiques ou siliconés, choisis parmi les composés polythiolés ayant au moins deux groupes thiols ; et/ou

d') les composés (poly)carbonylés tels que le téréphtaldéhyde ; et/ou

e') les composés (poly)acrylates tels que le triméthylolpropane triacrylate ; et

iii) application sur les fibres kératiniques d'au moins un agent colorant choisi parmi les colorants directs, les colorants d'oxydation, les pigments et leurs mélanges ; et

iv) application sur les fibres kératiniques d'au moins un composé métallique choisi parmi :

α) les sels métalliques choisis parmi les sels de métaux alcalins, les sels de métaux

alcalino-terreux tels que les sels de magnésium, les sels de métaux de transition, les sels de métaux de post transition tels que les sels d'aluminium ou d'étain, les sels de metalloïdes tels que les sels de bore, leurs hydrates et leurs mélanges ; et/ou

β) les alcoxydes métalliques de formules **(Ia)**, **(Ib)**, **(Ic)** et **(Id)** suivantes et leurs mélanges :

$M\text{-}(OR_1)_n$ **(Ia)**

$R\text{-}M\text{-}(OR_1)_{n-1}$ **(Ib)**

$(R_1O)_{n-1}\text{-}M\text{-}R''\text{-}M'\text{-}(OR_1')_{n'-1}$ **(Ic)**

$R\text{-}M(R')\text{-}(OR_1)_{n-2}$ **(Id)**

Formules **(Ia)**, **(Ib)**, **(Ic)** et **(Id)** dans lesquelles:

- **M** et **M'**, identiques ou différents, représentent un atome choisi parmi les métaux alcalino-terreux, les métaux de transition tels que le titane ou le zirconium, les métaux de la famille des lanthanides, les métaux de post transition tels que l'aluminium ou l'étain et les métalloïdes tels que le bore ; de préférence les métaux de transition tels que le titane ou le zirconium et de post transition tels que l'aluminium;
- **n** et **n'** représentent respectivement les valences des atomes représentés par **M** et **M'** ;
- $\mathbf{R_1}$ et $\mathbf{R'_1}$ identiques ou différents, représentent un groupe hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, ledit groupe hydrocarboné étant éventuellement interrompu par 1 à 20 hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, notamment O ou N ; et/ou ledit groupe hydrocarboné étant éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy ou carbonyle ;
- **R** et **R'**, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 2 à 20 atomes de carbone, éventuellement interrompu par 1 à 20 hétéroatomes choisis parmi O, N, S et/ou P, notamment O ou N et/ou ledit groupe hydrocarboné étant éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy ou carbonyle ;
- **R''** représente -O-, $-NR_2$-, -S- ou un groupe divalent hydrocarboné, linéaire, cyclique ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 2 à 20 atomes de carbone, éventuellement interrompu par 1 à 20 hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P notamment O ou N, avec $\mathbf{R_2}$ représentant un groupe hydrocarboné, linéaire, cyclique ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 2 à 20 atomes de carbone ;

étant entendu que les étapes i) à iv) sont mises en œuvre séparément ou au moins deux des étapes i) à iv) sont mises en œuvre simultanément.

[0014] Selon un deuxième aspect, la présente invention a pour objet une composition **(A0)** comprenant :

- une dispersion aqueuse **(D)** telle que définie précédemment ; et
- un ou plusieurs agents(s) réticulant(s) tels que définis précédemment ; et
- un ou plusieurs agent(s) colorant(s) tels que définis précédemment ; et
- un ou plusieurs composé(s) métallique(s) tels que définis précédemment.

[0015] Selon un troisième aspect, la présente invention a pour objet un kit ou dispositif à plusieurs compartiments séparés comprenant :

▪ dans un premier compartiment : une composition **(A1)** comprenant :

- une dispersion aqueuse **(D)** telle que définie précédemment ; et
- éventuellement un ou plusieurs agent(s) colorant(s) tels que définis précédemment ; et
- éventuellement un ou plusieurs composé(s) métallique(s) tels que définis précédemment ; et

▪ dans un deuxième compartiment distinct du premier : une composition **(B1)** comprenant :

- un ou plusieurs agent(s) réticulant(s) tels que définis précédemment ; et
- éventuellement un ou plusieurs agent(s) colorant(s) tels que définis précédemment ; et
- éventuellement un ou plusieurs composé(s) métallique(s) tels que définis précédemment ;

étant entendu que :

- au moins une des compositions **(A1)** ou **(B1)**, de préférence la composition **(A1)** comprend un ou plusieurs agent(s) colorant(s) tels que définis précédemment ; et
- au moins une des compositions **(A1)** ou **(B1)**, de préférence la composition **(A1)** comprend un ou plusieurs composé(s) métallique(s) tels que définis précédemment ;

ou

▪ dans un premier compartiment : une composition **(A2)** comprenant :

- une dispersion aqueuse **(D)** telle que définie précédemment ; et
- éventuellement un ou plusieurs agent(s) colorant(s) tels que définis précédemment ; et

▪ dans un deuxième compartiment distinct du premier : une composition **(B2)** comprenant :

- un ou plusieurs agent(s) réticulant(s) tels que définis précédemment ; et
- éventuellement un ou plusieurs agent(s) colorant(s) tels que définis précédemment ; et

▪ dans un troisième compartiment distinct du premier et du deuxième : une composition **(C)** comprenant :

- un ou plusieurs composé(s) métallique(s) tels que définis précédemment ; et
- éventuellement un ou plusieurs agent(s) colorant(s) tels que définis précédemment ;

étant entendu que :

- au moins une des compositions **(A2)**, **(B2)** ou **(C)**, de préférence au moins une des compositions **(A2)** ou **(C)**, plus préférentiellement la composition **(A2)** comprend un ou plusieurs agent(s) colorant(s) tels que définis précédemment.

Description détaillée de l'invention

[0016] Au sens de la présente invention, et à moins qu'une indication différente ne soit donnée :

[0017] ▪ par "fibres kératiniques" on entend les fibres d'origine humaine ou animale telles que les cheveux, les poils, les cils, les sourcils, la laine, l'angora, le cachemire ou la fourrure. Selon la présente invention, les fibres kératiniques sont de préférence les fibres kératiniques humaines, plus préférentiellement les cheveux ;

[0018] ▪ par "groupe alkyle" on entend un groupe hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, de préférence en C_1-C_8, plus préférentiellement en C_1-C_6, encore plus préférentiellement en C_1-C_4 tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, n-butyle et t-butyle ;

[0019] ▪ par "groupe alcoxy" on entend un groupe alkyle-oxy avec alkyle tel que défini précédemment, de préférence alcoxy en C_1-C_4 tel que méthoxy, éthoxy, isopropyloxy, butoxy ;

[0020] ▪ l'expression "éventuellement substitué" attribuée au groupe alkyle sous-entend que ledit groupe alkyle peut être substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi les groupes i) hydroxy, ii) alcoxy en C_1-C_4, iii) acylamino, iv) amino éventuellement substitué par un ou deux groupes alkyle, identiques ou différents, en C_1-C_4, lesdits radicaux alkyles pouvant former avec l'atome d'azote qui les portent un hétérocycle comprenant de 5 à 7 chaînons, comprenant éventuellement un autre hétéroatome différent ou non de l'azote ;

[0021] ▪ lorsque le groupement alcoxy est éventuellement substitué, cela sous-entend que le groupe alkyle est éventuellement substitué tel que défini supra ;

[0022] ▪ par "groupe alkylène" on entend un groupe hydrocarboné saturé divalent, linéaire ou ramifié, de préférence en C_1-C_8, plus préférentiellement en C_1-C_6, encore plus préférentiellement en C_1-C_4 tel que méthylène, éthylène, ou propylène ;

[0023] ▪ par "groupe cycloalkyle" on entend un groupe hydrocarboné cyclique saturé comprenant de 1 à 3 cycles, de préférence 2 cycles, et comprenant de 3 à 13 atomes de carbone, de préférence entre 5 et 10 atomes de carbone, tel que cyclopentyle, cyclohexyle, cycloheptyle, norbornyle, ou isobornyle le groupe cycloalkyle pouvant être substitué par un ou plusieurs groupes (C_1-C_4)alkyle tel que méthyle, de préférence le groupe cycloalkyle est un groupe isobornyle.

[0024] ▪ par "groupe cyclique" on entend un groupe hydrocarboné cyclique, saturé ou insaturé, aromatique ou non aromatique, comprenant de 1 à 3 cycles, de préférence 1

cycle, et comprenant de 3 à 10 atomes de carbone tel que cyclohexyle ou phényle;

[0025] ▪ par "groupe hétérocyclique" on entend un groupe hydrocarboné cyclique, saturé ou insaturé, aromatique ou non aromatique, comprenant de 1 à 3 cycles, de préférence 1 cycle, et comprenant de 3 à 10 atomes de carbone, et de 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi O, S, et N tel que morpholinyle, pipérazinyle, pipéridinyle, furyle, pyridinyle, indolyle ;

[0026] ▪ par "groupe aryle" on entend un groupe cyclique insaturé aromatique, comprenant de 6 à 12 atomes de carbones, mono ou bicyclique, fusionné ou non, de préférence le groupe aryle comprend 1 cycle et à 6 atomes de carbone tel que phényle ;

[0027] ▪ par "groupe aryloxy" on entend un groupe aryle-oxy i.e. aryl-O- avec aryle tel que défini précédemment, de préférence phénoxy;

[0028] ▪ par "groupe aryl(C_1-C_4)alkoxy" on entend un groupe aryl-(C_1-C_4)alkyle-O-, de préférence benzoxy.

[0029] ▪ par "groupe hétéroaryle" on entend un groupe mono ou polycyclique, condensé ou non, comprenant de 5 à 22 chaînons, de 1 à 6 hétéroatomes choisis parmi l'atome d'azote, d'oxygène, de soufre et de sélénium, et dont au moins un cycle est aromatique ; préférentiellement un groupe hétéroaryle est choisis parmi acridinyle, benzimidazolyle, benzobistriazolyle, benzopyrazolyle, benzopyridazinyle, benzoquinolyle, benzothiazolyle, benzotriazolyle, benzoxazolyle, pyridinyle, tetrazolyle, dihydrothiazolyle, imidazopyridinyle, imidazolyle, indolyle, isoquinolyle, naphthoimidazolyle, naphthooxazolyle, naphthopyrazolyle, oxadiazolyle, oxazolyle, oxazolopyridyle, phénazinyle, phénooxazolyle, pyrazinyle, pyrazolyle, pyrilyle, pyrazoyltriazyle, pyridyle, pyridinoimidazolyle, pyrrolyle, quinolyle, tétrazolyle, thiadiazolyle, thiazolyle, thiazolopyridinyle, thiazoylimidazolyle, thiopyrylyle, triazolyle, xanthylyle.

[0030] ▪ les groupes "aryle" ou "hétéroaryle" ou la partie aryle ou hétéroaryle d'un groupe peuvent être substitués par au moins un substituant porté par un atome de carbone, choisi parmi :

- un groupe alkyle en C_1-C_8, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi les groupes hydroxy, alcoxy en C_1-C_2, (poly)-hydroxyalkoxy en C_2-C_4, acylamino, amino substitué par deux groupes alkyle, identiques ou différents, en C_1-C_4 , éventuellement porteurs d'au moins un groupe hydroxy ou, les deux groupes pouvant former avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle comprenant de 5 à 7 chaînons, de préférence de 5 ou 6 chaînons, saturé ou insaturé, éventuellement substitué comprenant éventuellement un autre hétéroatome identique ou différent de l'azote ;
- un atome d'halogène;
- un groupe alcoxy en C_1-C_2 ;
- un groupe héterocycloalkyle à 5 ou 6 chaînons ;

- un groupe acylamino (-NR-COR') dans lequel le groupe R est un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_4 et le groupe R' est un groupe alkyle en C_1-C_2 ; un groupe carbamoyle ($(R)_2N$-CO-) dans lequel les groupes R, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_4; un groupe alkylsulfonylamino ($R'SO_2$ -NR-) dans lequel le groupe R représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1 -C_4 et le groupe R' représente un groupe alkyle en C_1-C_4, un groupe phényle ; un groupe aminosulfonyle ($(R)_2N$-SO_2-) dans lequel les groupes R, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_4 ;
- un groupe carboxylique sous forme acide ou salifiée (de préférence avec un métal alcalin ou un ammonium, substitué ou non) ;
- un groupe cyano ;
- un groupe polyhalogénoalkyle, préférentiellement le trifluorométhyle ;

[0031] ▪ la partie cyclique ou hétérocyclique d'un groupe non aromatique peut être substituée par au moins un substituant choisi parmi les groupes :
- alcoxy en C_1-C_4 ;
- alkyle en C_1-C_4 ;
- alkylcarbonylamino (RCO-NR'-) dans lequel le radical R' est un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_4 et le groupe R est un groupe alkyle en C_1-C_2;
- alkylcarbonyloxy (RCO-O-) dans lequel le radical R est un groupe alkyle en C_1-C_4, groupe amino éventuellement substitué par un ou deux groupes alkyle identiques ou différents en C_1-C_4, lesdits groupes alkyle pouvant former avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle comprenant de 5 à 7 chaînons, saturé ou insaturé éventuellement substitué comprenant éventuellement au moins un autre hétéroatome différent ou non de l'azote ;
- alcoxycarbonyle (RG-CO-) dans lequel le groupe R est un groupe alcoxy en C_1-C_4, G est un atome d'oxygène, ou un groupe amino éventuellement substitué par un groupe alkyle en C_1-C_4 lui-même, ledit groupe alkyle pouvant former avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle comprenant de 5 à 7 chaînons, saturé ou insaturé éventuellement substitué comprenant éventuellement au moins un autre hétéroatome différent ou non de l'azote ;

[0032] ▪ un groupe cyclique, hétérocyclique, ou une partie non aromatique d'un groupe aryle ou hétéroaryle, peut également renfermer un ou plusieurs groupements oxo ;

[0033] ▪ une chaîne hydrocarbonée est insaturée lorsqu'elle comporte une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples de préférence une ou plusieurs double liaisons.

[0034] Sauf indication contraire, lorsque des composés sont mentionnés dans la présente demande, on entend également leurs isomères optiques, leurs isomères géométriques, leurs tautomères, leurs sels ou leurs solvates, seuls ou en mélange.

[0035] Les expressions "au moins un(e)" et "un(e) ou plusieurs" sont synonymes et peuvent être utilisées de manière interchangeable.

Procédé de coloration des fibres kératiniques

[0036] Selon un premier aspect, la présente invention a pour objet un procédé de coloration des fibres kératiniques tel que défini précédemment.

[0037] Les étapes i) à iv) peuvent être mises en œuvre dans l'ordre i) à iv) ou dans n'importe quel ordre.

[0038] Le procédé peut comprendre en outre une ou plusieurs étapes supplémentaires entre les étapes i) à iv).

[0039] Lorsque l'ensemble des étapes i) à iv) sont mises en œuvre simultanément, le procédé comprend l'application sur les fibres kératiniques d'une composition unique comprenant la dispersion aqueuse **(D)**, le ou les agent(s) réticulant(s) ii), le ou les agent(s) colorant(s) iii) et le ou les composé(s) métallique(s) iv).

[0040] La demanderesse a constaté, de façon surprenante que le procédé selon l'invention permettait notamment d'obtenir sur les fibres kératiniques des gainages colorés ayant une coloration visible sur tous types de fibres, notamment sur les cheveux foncés, la coloration étant rémanente aux shampooings indépendamment du protocole de shampooing suivi par l'utilisateur, la rémanence étant notamment observée pour des durées de temps de pose du shampooing importantes, i.e. d'au moins une minute. De plus, le procédé permet en particulier d'obtenir un dépôt lisse et homogène et les fibres kératiniques restent parfaitement individualisées, pouvaient être coiffées sans problème. Enfin, la coloration obtenue par le procédé selon l'invention est caractérisée par une faible sélectivité.

[0041] On entend par "fibres kératiniques individualisées", des fibres kératiniques, notamment des cheveux qui après mise en œuvre du procédé de l'invention et séchage ne sont pas collées (ou sont toutes séparées les unes des autres) entre elles et ne forment donc pas des amas de fibres, le gainage étant formé autour de pratiquement chaque fibre.

Dispersion aqueuse (D)

[0042] La dispersion aqueuse **(D)** comprend a) au moins un (co)polymère possédant au moins un motif acétoacétate de formule **(I)** telle que définie précédemment, b) au moins une polyvinylpyrrolidone et c) de l'eau.

[0043] **<u>(Co)polymères possédant au moins un motif acétoacétate</u>**

[0044] Au sens de l'invention, le terme "(co)polymères" signifie que le polymère à motif(s) acétoacétate selon l'invention peut être un homopolymère ou un copolymère.

[0045] Ainsi, les (co)polymères porteurs d'un ou plusieurs motifs acétoacétate considérés selon l'invention sont obtenus par polymérisation de monomères **M**, identiques ou

différents, dont au moins des monomères à motif(s) acétoacétate.

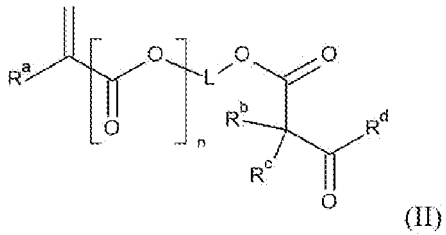
[0046] Ainsi, selon une première variante, les (co)polymères à motif(s) acétoacétate selon l'invention sont des homopolymères et sont donc obtenus par polymérisation de monomères identiques à motifs acétoacétates.

[0047] Selon une seconde variante, les (co)polymères à motif(s) acétoacétate selon l'invention sont des copolymères et ces copolymères peuvent être obtenus soit par copolymérisation de monomères à motifs acétoacétates différents soit par copolymérisation de monomères à motifs acétoacétates, identiques ou différents, avec des monomères dits "**M'**" non porteurs de motif acétoacétate et identiques ou différents.

[0048] De préférence, les (co)polymères à motif(s) acétoacétate selon l'invention sont des copolymères obtenus par polymérisation d'un ou plusieurs monomères à motif(s) acétoacétate, identiques ou différents, de préférence identiques, avec un ou plusieurs monomères **M'**, identique(s) ou différent(s), non porteur(s) de motif acétoacétate.

Monomères à motif(s) acétoacétate

[0049] Le ou les monomères à motif(s) acétoacétate sont de préférence choisis parmi les monomères de formule **(II)** suivante :



(II)

dans laquelle :

- $\mathbf{R^a}$ représente un atome d'hydrogène ou un groupe (C_1-C_4) alkyle, linéaire ou ramifié, et de préférence est un groupe méthyle,
- $\mathbf{R^b}$ et $\mathbf{R^c}$, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C_1-C_4) alkyle, linéaire ou ramifié, et de préférence $\mathbf{R^b}$ et $\mathbf{R^c}$ représentent un atome d'hydrogène,
- $\mathbf{R^d}$ représente un groupe (C_1-C_4) alkyle, linéaire ou ramifié, et de préférence est un groupe méthyle, et
- **L** représente un groupe (C_1-C_{30}) alkylène, linéaire ou ramifié, ou cycloalkylène, particulièrement en (C_1-C_{20}) alkylène, de préférence en (C_2-C_6) alkylène, tel que éthylène, et
- **n** est égal à 0 ou 1, et de préférence 1.

[0050] Conviennent ainsi tout particulièrement à l'invention, les monomères choisis parmi le méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle, les acétoacétates d'allyle en C_1-C_{20} linéaires ou ramifiés, et leurs mélanges, et plus particulièrement les monomères comprenant au moins le méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle et ladite polymérisation étant éven-

tuellement effectuée en présence d'un amorceur radicalaire, notamment de type peroxyde, persulfate ou azoïque.

[0051] Ainsi, plus préférentiellement, les (co)polymères à motif acétoacétate selon l'invention sont obtenus par homo- ou co-polymérisation du méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle.

[0052] Selon un mode de réalisation particulier, les (co)polymères à motif acétoacétate selon l'invention sont des homopolymères obtenus par polymérisation de monomères à motifs acétoacétates identiques.

[0053] Selon ce mode de réalisation, le (co)polymère à motif acétoacétate selon l'invention est de préférence un homopolymère obtenu par polymérisation de monomères de formule **(II)**, et tout particulièrement de méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle.

[0054] Selon un autre mode de réalisation particulier, les (co)polymères à motif(s) acétoacétate selon l'invention sont des copolymères obtenus par polymérisation :

a) de 0,1 à 99,9 % en poids de monomères à motifs acétoacétate, identiques ou différents, par rapport au poids total de monomères, et

b) de 0,1 à 99,9 % en poids de monomères **M'**, identiques ou différents, dénués de motif acétoacétate, par rapport au poids total de monomères.

Monomères M' dénués de motif acétoacétate

[0055] Les monomères **M'** dénués de motif acétoacétate peuvent être plus particulièrement choisis parmi :

a) les monomères (alkyl)(méth)acrylates de (C_1-C_{20})alkyle, de formule **(F1)** :

$H_2C=CR-C(O)-OR_1$ (F1)

dans laquelle :

- **R** représente un atome d'hydrogène, ou un groupe (C_1-C_4)alkyle, linéaire ou ramifié, de préférence méthyle, et
- $\mathbf{R_1}$ représente un groupe alkyle en C_1-C_{20} linéaire ou ramifié, en particulier choisi parmi le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'éthyle, le (méth)acrylate de n-propyle, le (méth)acrylate d'isopropyle, le (méth)acrylate de n-butyle, le (méth)acrylate de tertio-butyle, le (méth)acrylate de 2-éthylhexyle, le (méth)acrylate de stéaryle, et tout particulièrement le(méth)acrylate de méthyle tel que l'acrylate de méthyle, le(méth)acrylate de 2-éthylhexyle tel que l'acrylate de 2-éthylhexyle, le (méth)acrylate de n-butyle tel que le méthacrylate de n-butyle, et le (méth)acrylate de stéaryle tel que méthacrylate de stéaryle ;

b) les monomères (alkyl)(méth)acrylates à groupe cyclique de formule **(F2)** :

$H_2C=CR-C(O)-OR_2$ (F2)

dans laquelle :

- **R** représente un atome d'hydrogène, ou un groupe (C_1-C_4)alkyle, linéaire ou

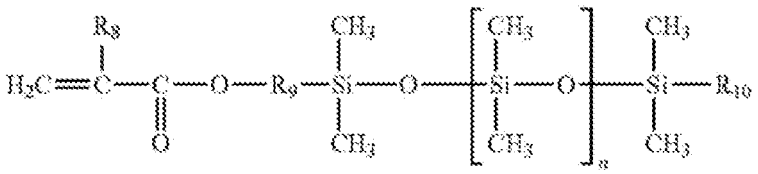
ramifié, et

- $\mathbf{R_2}$ représente un groupe alkyle cyclique ayant de 8 à 30 atomes de carbone, et tout particulièrement le (méth)acrylate d'isobornyle tel que l'acrylate d'isobornyle ; et

c) les macromonomères (méth)acrylates siliconés, en particulier ceux dont les homopolymères présentent une température de transition vitreuse (T_g) inférieure ou égale à 25 °C, notamment allant de -100 °C à 25 °C, de préférence allant de -90 °C à 0 °C.

[0056] Par "macromonomère siliconé ", on entend une macromolécule siliconée avec un groupe terminal qui lui permet d'agir comme un monomère. Les macromonomères siliconées apporteront une seule unité monomère à une chaîne de la macromolécule terminée.

[0057] Concernant les macromonomères (méth)acrylates siliconés, il peut en particulier s'agir de polydiméthylsiloxanes à groupement terminal monoacryloyloxy ou monométhacryloyloxy, et notamment ceux de formule **(F3)** :



(F3)

dans laquelle :

- $\mathbf{R_8}$ désigne un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle, de préférence méthyle ;
- $\mathbf{R_9}$ désigne un groupe hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, de préférence linéaire, ayant de 1 à 10 atomes de carbone et contenant éventuellement une ou deux liaisons éther -O- ; de préférence éthylène, propylène ou butylène ;
- $\mathbf{R_{10}}$ désigne un groupe alkyle linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 10 atomes de carbone, notamment de 2 à 8 atomes de carbone ; de préférence méthyle, éthyle, propyle, butyle ou pentyle ; et
- **n** désigne un nombre entier allant de 1 à 300, préférentiellement allant de 3 à 200.

[0058] Il peut notamment s'agir de méthacrylates de polydiméthylsiloxane et en particulier de ceux commercialisés sous la dénomination MCR-M17 par Gelest Inc., ou x-22-2475 et x-22-2426 par Shin Etsu.

[0059] Les macromonomères convenant tout particulièrement à l'invention présentent une masse moléculaire moyenne en poids (MW) allant de 200 à 100000, préférentiellement de 400 à 20000.

[0060] A titre illustratif et non limitatif, les copolymères à motifs acétoacétate convenant à l'invention, peuvent être tout particulièrement choisis parmi :

- les copolymères obtenus par polymérisation d'au moins un monomère à motif(s) acétoacétate, ACAC, en particulier le méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle avec un ou

plusieurs monomères de formule **(F1)**, identiques ou différents, notamment dans un ratio massique monomères ACAC/monomères **(F1)** allant de 99/1 à 1/99, notamment de 95/5 à 5/95, plus particulièrement de 0,05 à 19 ;

- les copolymères obtenus par polymérisation d'au moins un monomère à motif(s) acétoacétate, ACAC, en particulier le méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle avec un ou plusieurs monomères de formule **(F2)**, en particulier l'acrylate d'isobornyle, notamment dans un ratio massique monomères ACAC/monomères **(F2)** allant de 99/1 à 1/99, notamment de 95/5 à 5/95 ;
- les copolymères obtenus par polymérisation d'au moins un monomère à motif(s) acétoacétate, ACAC, en particulier le méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle avec un ou plusieurs macromonomères siliconés notamment de formule **(F3)**, en particulier avec un ratio massique monomères ACAC/macromonomères siliconés notamment de formule **(F3)** allant de 99/1 à 1/99, notamment de 95/5 à 5/95 ;
- les copolymères obtenus par polymérisation d'au moins un monomère à motif(s) acétoacétate, ACAC, en particulier le méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle avec au moins un monomère de formule **(F1)** et au moins un monomère de formule **(F2)** notamment dans un ratio massique monomères ACAC/monomères **(F1)** + **(F2)** allant de 99/1 à 1/99 et un ratio massique monomères **(F1)**/monomères **(F2)** allant de 0,1/99,9 à 99,9/0,1, notamment de 1/99 à 99/1 ;
- les copolymères obtenus par polymérisation d'au moins un monomère à motif(s) acétoacétate, ACAC, en particulier le méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle avec au moins un monomère de formule **(F1)** et au moins un macromonomère (méth)acrylate siliconé en particulier de formule **(F3)** notamment dans un ratio massique monomères ACAC/ monomères **(F1)** + macromonomères siliconés notamment de formule **(F3)** allant de 99/1 à 1/99, et un ratio massique monomères **(F1)**/macromonomères siliconés notamment de formule **(F3)** allant de 99/1 à 1/99 ;
- les copolymères obtenus par polymérisation d'au moins un monomère à motif(s) acétoacétate, ACAC, en particulier le méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle avec au moins un monomère de formule **(F2)** et au moins un macromonomère (méth)acrylate siliconé notamment de formule **(F3)**, en particulier un méthacrylate de PDMS, notamment dans un ratio massique monomères ACAC/monomères **(F2)** + macromonomères siliconés notamment de formule **(F3)** allant de 99/1 à 1/99 et un ratio massique monomères **(F2)** /macromonomères siliconés notamment de formule **(F3)** allant de 99 /1 à 1/99 ;
- les copolymères obtenus par polymérisation d'au moins un monomère à motif(s) acétoacétate, ACAC, en particulier le méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle avec au moins un monomère de formule **(F1)**, au moins un monomère de formule **(F2)** et au moins un macromonomère (méth)acrylate siliconé notamment de formule **(F3)** ; avec un ratio massique monomères ACAC/monomères **(F1)** + **(F2)** + macromonomères siliconés

allant de 1/99 à 99/1 et en particulier un pourcentage massique monomères **(F1)** / (monomères **(F1)** + **(F2)** + macromonomères siliconés) x 100 allant de 0,5 à 99 %, notamment de 2 à 90 % et préférentiellement de 5 à 15 % et/ou un ratio massique **(F1)** / monomères **(F2)** allant de 0,5/99,5 à 99,5/0,5, notamment de 95/5 à 5/95, plus particulièrement de 1/2 à 1/20, et/ou un ratio massique monomères **(F1)**/macromonomères siliconés **(F3)** allant de 0,5/20 à 99/0,5, notamment de 1/20 à 80/0,5, et plus particulièrement de 1 à 2.

[0061] Selon un mode de réalisation particulier, les (co)polymères à motif acétoacétate selon l'invention représentent de 80 à 99,5 % en poids de matière sèche de la dispersion aqueuse **(D)**.

Polyvinylpyrrolidone

[0062] D'une manière générale, les polyvinylpyrrolidones, PVP, convenant à l'invention possèdent une masse de 10 000 à 600 000 Da, notamment de 20 000 à 500 000 Da.

[0063] Il peut notamment s'agir d'une polyvinylpyrrolidone telle que celles commercialisées sous les références PVP K 30L et PVP K 90 par la société Ashland, et celles disponibles chez Sigma-Aldrich.

[0064] Une dispersion aqueuse **(D)** conforme à l'invention peut contenir un unique type de PVP ou plusieurs PVP distinctes en termes de masse.

[0065] Dans un mode de réalisation particulier, une dispersion aqueuse **(D)**, conforme à l'invention contient de 0,2 à 20 % en poids, notamment de 0,3 à 19 % en poids, et plus particulièrement de 0,5 à 15 % en poids de polyvinylpyrrolidone(s), par rapport au poids de (co)polymère(s) acétoacétate présent(s) dans la dispersion aqueuse **(D)**.

[0066] Dans un mode de réalisation particulier, une dispersion aqueuse **(D)**, conforme à l'invention contient de 0,1 à 20 % en poids, notamment de 0,3 à 19 % en poids, en particulier de 0,5 à 15 % en poids, et notamment de 1,5 à 15 % en poids de polyvinylpyrrolidone(s), par rapport au poids total de matière sèche de la dispersion aqueuse **(D)**.

[0067] La dispersion aqueuse **(D)** selon l'invention contient en outre de l'eau.

[0068] Dans un mode de réalisation particulier, une dispersion aqueuse **(D)**, conforme à l'invention contient de 80 % à 35 % en poids d'eau, de préférence de 70 % à 40 % en poids d'eau, notamment de 65 % à 50 % d'eau, par rapport au poids total de la dispersion aqueuse **(D)**.

[0069] **Procédé de préparation d'une dispersion aqueuse conforme à l'invention**

[0070] Une dispersion aqueuse **(D)** conforme à l'invention peut être obtenue par polymérisation radicalaire, conventionnelle ou non, et de préférence conventionnelle, de monomères à fonctions acétoacétates et éventuellement d'un ou plusieurs monomères **M'**, en présence d'au moins une polyvinylpyrrolidone.

[0071] Ainsi, la présente invention propose également un procédé de préparation d'une dispersion aqueuse **(D)** conforme à l'invention comprenant au moins une étape

consistant à polymériser en milieu aqueux au moins des monomères à motif(s) acétoacétate, identiques ou différents, et en particulier de formule **(II)** telle que définie ci-dessus, en présence d'au moins une polyvinylpyrrolidone.

[0072] Plus précisément, il est préparé une solution du polyvinylpyrolidone, dans un milieu de synthèse contenant de l'eau et éventuellement au moins un solvant miscible à l'eau tel qu'un alcool en C_1-C_4 comme l'éthanol, par exemple un milieu hydroalcoolique puis l'on effectue dans ce milieu, la polymérisation des monomères à fonction acétoacétate et éventuellement de monomères **M'**, notamment en présence d'un amorceur.

[0073] De préférence, les monomères à (co)polymériser peuvent être incorporés dans ce milieu de synthèse, en tant que tels ou sous une forme préalablement solubilisée dans une solvant organique miscible à l'eau, notamment le ou les solvants miscibles à l'eau tel que l'éthanol éventuellement déjà présents dans ce milieu de synthèse.

[0074] Les monomères à polymériser peuvent être introduits dans le milieu de synthèse soit dans leur intégralité avant le début de la réaction de polymérisation soit progressivement ou séquentiellement, au fur et à mesure de l'évolution de la polymérisation.

[0075] Cette polymérisation est effectuée en présence d'un amorceur radicalaire, notamment de type peroxyde, persulfate ou azoïque.

[0076] En particulier, cet amorceur radicalaire peut être choisi parmi le tert-Butyl peroxy-2-ethylhexanoate, tel que par exemple le Trigonox 21S commercialisé par AkzoNobel, le 2,5-dimethyl-2,5-di(2-ethylhexanoylperoxy)hexane, tel que par exemple le Trigonox 141 commercialisé par AkzoNobel, le tertbutyl peroxypivalate, tel que par exemple le Trigonox 25C75 commercialisé par AkzoNobel, l'azobisisobutyronitrile (AIBN), le 2,2'-azo-bis(2-amidinopropane) dihydrochlorure (V50), l'eau oxygénée, les persulfate tels que le persulfate de potassium, le persulfate d'ammonium et le persulfate de sodium. De préférence, l'amorceur radicalaire est le persulfate de potassium, tel que le persulfate de potassium commercialisé par Sigma-Aldrich.

[0077] Cette polymérisation est généralement effectuée à une température allant de 70 °C à 110 °C.

[0078] Plus particulièrement, la présente invention propose un procédé de préparation d'une dispersion aqueuse **(D)** telle que définie précédemment comprenant au moins les étapes consistant à :

a) disposer d'une solution comprenant de l'eau et de préférence un ou plusieurs solvants miscibles à l'eau notamment choisis parmi des alcools en C_1-C_4 et en particulier de l'éthanol et au moins une polyvinylpyrrolidone,

b) ajouter à ladite solution a) au moins un monomère à fonction acétoacétate et éventuellement au moins un monomère **M'** tel que défini précédemment,

c) promouvoir la (co)polymérisation dudit monomère à motifs acétoacétate, et

d) éventuellement, à l'issu de la (co)polymérisation c), éliminer le ou les solvants

miscibles à l'eau si présents ;
ledit procédé mettant en œuvre de préférence au moins un amorceur radicalaire, notamment tel que défini précédemment et étant entendu que l'étape a) peut être suivie d'une étape de chauffage, notamment à une température de 50°C à 90°C.

[0079] A titre illustratif et non limitatif de dispersions aqueuses conformes à l'invention peuvent notamment être cités les dispersions obtenues par polymérisation de :

- méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle en présence de polyvinylpyrrolidone, de préférence dans un rapport massique polyvinylpyrolidone/méthacrylate d'acetoacetoxyethyle de 10/90 ;
- acrylate de méthyle et méthacrylate d'acetoacetoxyethyle en présence de polyvinylpyrrolidone, de préférence dans un rapport massique polyvinylpyrolidone/acrylate de méthyle/méthacrylate d'acetoacetoxyethyle 2/88/10 ;
- acrylate d'isobornyle, acrylate 2-éthylhexyle et méthacrylate d'acetoacetoxyethyle en présence de polyvinylpyrrolidone, de préférence dans un rapport massique polyvinylpyrolidone/acrylate d'isobornyle/acrylate 2-éthylhexyle/méthacrylate d'acetoacetoxyethyle de 2/59/29/10 ;
- méthacrylate de butyle, métacrylate PDMS 12K et méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle en présence de polyvinylpyrrolidone, de préférence dans un rapport massique polyvinylpyrolidone/méthacrylate de butyle/métacrylate PDMS 12K/méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle de 2/83/5/10 ; ou
- acrylate de méthyle, méthacrylate de stéaryle et méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle en présence de polyvinylpyrrolidone, de préférence dans un rapport massique polyvinylpyrolidone/acrylate de méthyle/méthacrylate de stéaryle/méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle de 2/68/20/10.

Agent(s) réticulant(s)

[0080] Le procédé de coloration selon la présente invention comprend l'étape ii) d'application sur les fibres kératiniques d'un ou plusieurs agent(s) réticulant(s) choisi parmi :

a') les composés aminés choisis parmi les composés polyaminés ayant au moins deux groupes amine primaire et/ou amine secondaire, les aminoalcoxysilanes, et leurs mélanges ; et/ou

b') les composés hydroxylés organiques ou inorganiques, polymériques ou non, de préférence organiques ou siliconés, choisis parmi les composés polyhydroxylés ayant au moins deux groupes hydroxyles; et/ou

c') les composés thiolés, organiques ou inorganiques, polymériques ou non, de préférence organiques ou siliconés, choisis parmi les composés polythiolés ayant au moins deux groupes thiols ; et/ou

d') les composés (poly)carbonylés tels que le téréphtaldéhyde ; et/ou

e') les composés (poly)acrylates tels que le triméthylolpropane triacrylate.

[0081] Au sens de l'invention, le terme "agent réticulant" désigne un composé apte à établir avec au moins une fonction acétoacétate du (co)polymère a) au moins une liaison covalente et ainsi de réticuler ce copolymère.

[0082] Au sens de la présente invention, il est entendu que les termes "agent réticulant" et "réticulant" sont équivalents.

Composés aminés

[0083] Le ou les agent(s) réticulant(s) peuvent être choisis parmi a') les composés aminés choisis parmi les composés polyaminés ayant au moins deux groupes amine primaire et/ou amine secondaire, les aminoalcoxysilanes, et leurs mélanges.

[0084] De préférence, les composés aminés sont choisis parmi les composés diaminés, les composés triaminés, les aminoalcoxysilanes, et leurs mélanges.

Composés polyaminés

[0085] Les composés polyaminés peuvent être polymériques ou non polymériques.

[0086] Par composé(s) "non polymérique(s)", on entend un ou plusieurs composé(s) qui n'est ou ne sont pas directement obtenu(s) par une réaction de polymérisation de monomères.

[0087] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les composés polyaminés comprennent particulièrement de 2 à 20 atomes de carbone, notamment les composés polyaminés sont non polymériques.

[0088] Comme composés polyaminés, on peut notamment citer le N-méthyl-1,3-diaminopropane, le N-propyl 1,3-diaminopropane, le N-isopropyl 1,3-diaminopropane, le N-cyclohexyl 1,3-diaminopropane, le 2-(3-aminopropylamino) éthanol, le 3-(2-aminoéthyl)aminopropylamine, le bis(3-aminopropyl)amine, la méthyl bis(3-aminopropyl)amine, le N-(3-aminopropyl)-1,4-diaminobutane, la N,N-diméthyldipropylène, triamine, le 1,2-bis(3-aminopropylamino)éthane, la N,N'-bis(3-aminopropyl)-1,3-propanediamine, l'éthylène diamine, la 1,3-propylènediamine, la 1,4-butylènediamine, la lysine, la cystamine , la xylène diamine, la tris(2-aminoéthyl)amine, la spermidine.

[0089] Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, les composés polyaminés sont polymériques.

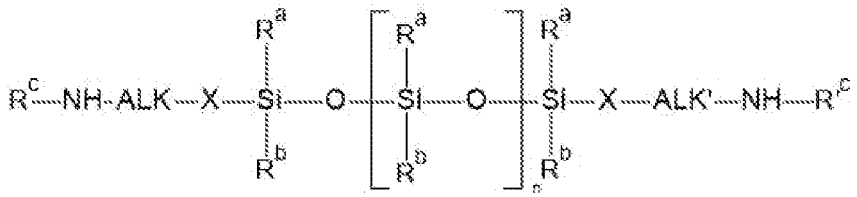
[0090] Les composés polyaminés peuvent avoir un poids moléculaire moyen en poids allant de 500 à 1 000 000, de préférence allant de 500 à 500 000, et préférentiellement allant de 500 à 100 000.

[0091] Les composés polyaminés peuvent être choisis parmi :

- les poly((C_2-C_5)alkylène imines), et en particulier les polyéthylèneimines et les polypropylèneimines, notamment les poly(éthylène imine) (par exemple celui vendu sous

la référence 46,852-3 par la société Aldrich Chemical) ;

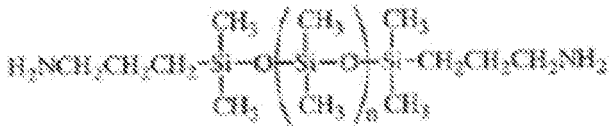
- les poly(allylamines) par exemple la poly(allylamine) vendue sous la référence 47,913-6 par la société Aldrich Chemical) ;
- les polyvinylamines et leurs copolymères notamment avec des vinylamides; on peut notamment citer les copolymères vinylamine/vinylformamide tels que ceux commercialisés sous la dénomination LUPAMIN® 9030 par la société BASF ;
- les polyacides aminés présentant des groupes NH_2 comme la polylysine , par exemple celle vendue par la société JNC Corporation (anciennement Chisso) ;
- l'amino dextrane, tel que celui vendu par la société CarboMer Inc ;
- l'amino alcool polyvinylique tel que celui vendu par la société CarboMer Inc ;
- les copolymères à base d'acrylamidopropylamine;
- les chitosanes ; et
- les polydi(C_1-C_4)alkylsiloxanes, en particulier les polydiméthylsiloxanes, comprenant des groupes amines en bout de chaine ou sur des chaines latérales, en particulier des groupes terminaux ou latéraux amino(C_1-C_6)alkyle tel que aminopropyle, plus particulièrement ceux de formule **(IVb)** ou **(IVc)** ou **(IVd)** :



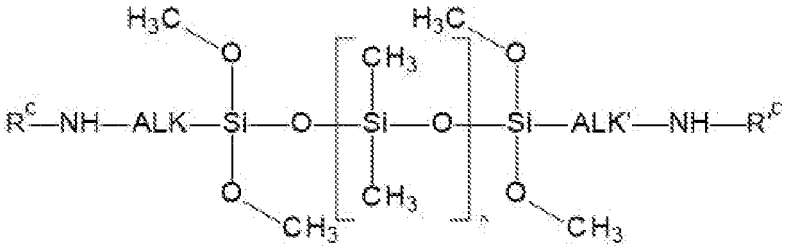
(IVb)

Formule **(IVb)** dans laquelle $\mathbf{R^a}$, et $\mathbf{R^b}$, identiques ou différents, de préférence identiques, représentent un groupe (C_1-C_4)alkyle tel que méthyle, (C_1-C_4)alkoxy tel que méthoxy, aryle tel que phényle, aryloxy tel que phénoxy, aryl(C_1-C_4)alkyle tel que benzyle, ou aryl(C_1-C_4)alkoxy tel que benzoxy, de préférence (C_1-C_4)alkyle tel que méthyle , $\mathbf{R^c}$ et $\mathbf{R'^c}$, identiques ou différents, de préférence identiques, représentent un atome d'hydrogène, un groupe (C_1-C_4)alkyle, un groupe amino(C_1-C_4)alkyle ou (C_1-C_4)alkylamino(C_1-C_4)alkyle, de préférence un atome d'hydrogène ou un groupe amino(C_1-C_4)alkyle tel que aminoéthyle; **X** représente une liaison covalente, un atome d'oxygène, de préférence une liaison covalente, **ALK** et **ALK'**, identiques ou différents, de préférence identiques, représentent un groupe (C_1-C_6)alkylène, de préférence (C_1-C_4)alkylène tel que propylène ; **n** représentant un entier supérieur à 2 et plus particulièrement la valeur de **n** est telle que le poids moléculaire moyen en poids de la silicone est compris entre 500 et 55 000 ;

Préférentiellement les polydi(C_1-C_4)alkylsiloxanes de formule **(IVb)** sont de formule **(IV'b)** ou **(IV''b)** suivante :



(IV'b)

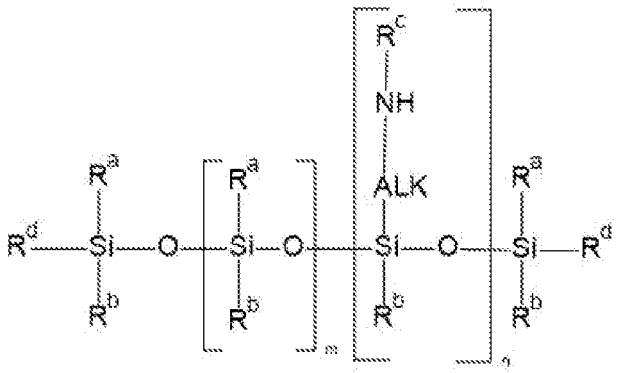


(IV''b)

Formule **(IVb')** dans laquelle la valeur de **n** est telle que le poids moléculaire moyen en poids de la silicone est compris entre 500 et 55 000. Comme exemple de silicone aminée (IVb) ou (IV'b), on peut citer celles vendues sous les dénominations « DMS-A11 », « DMS-A12 », « DMS-A15 », « DMS-A21 », « DMS-A31 », « DMS-A32, « DMS-A35 » par la société GELEST ;

Formule **(IV''b)** avec $\mathbf{R^c}$, $\mathbf{R'^c}$, **ALK**, **ALK'**, et **n** tels que définis précédemment pour **(IVb)**. De préférence **ALK** et **ALK'** sont identiques et représentent un groupe (C_1-C_4)alkylène tel que propylène, $\mathbf{R^c}$ et $\mathbf{R'^c}$ sont identiques et représentent un groupe amino(C_1-C_4)alkyle tel que aminoéthyle.

On peut particulièrement citer la Dimethoxysilyl Ethylenediaminopropyl Dimethicone (RN: 71750-80-6), sous le nom commercial GP-RA-157, commercialisée par Genesee Polymers.

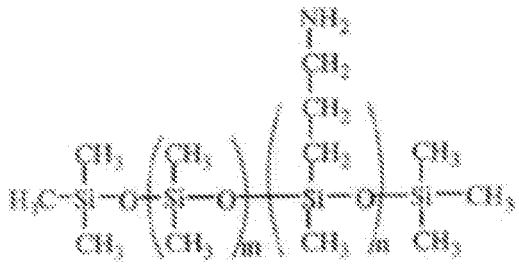


(IVc)

Formule **(IVc)** dans laquelle $\mathbf{R^a}$, $\mathbf{R^b}$, et $\mathbf{R^d}$, identiques ou différents, de préférence identiques, représentent un groupe (C_1-C_4)alkyle tel que méthyle, (C_1-C_4)alkoxy tel que méthoxy, aryle tel que phényle, aryloxy tel que phénoxy, aryl(C_1-C_4)alkyle tel que

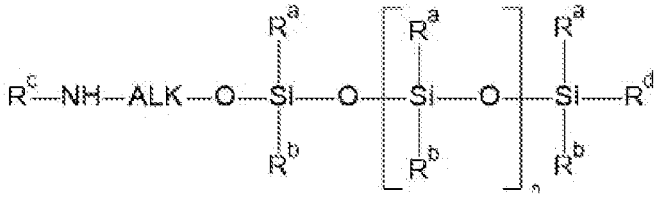
benzyle, ou aryl(C_1-C_4)alkoxy tel que benzoxy, de préférence (C_1-C_4)alkyle tel que méthyle, **R^d** peut également représenter un groupe (C_1-C_6)alkyle substitué par un groupe (C_1-C_4)alkylamino ou amino, **R^c** représente un atome d'hydrogène ou un groupe (C_1-C_4)alkyle, de préférence atome d'hydrogène ; **ALK** représente un groupe (C_1-C_6)alkylène, de préférence (C_1-C_4)alkylène tel que propylène ; **n** et **m**, identiques ou différents, représentant un entier supérieur à 2 et plus particulièrement les valeurs de **m** et **n** sont telles que le poids moléculaire moyen en poids de la silicone est compris entre 1000 et 55 000 ;

Préférentiellement les polydi(C_1-C_4)alkylsiloxanes de formule **(IVc)** sont de formule **(IV'c)** suivante :



(IV'c)

Formule **(IV'c)**, dans laquelle les valeurs de **n** et **m** sont telles que le poids moléculaire moyen en poids de la silcone est compris entre 1000 et 55 000. Comme exemples de silicone **(IVc)** on peut citer celles vendues sous les dénominations «AMS-132 », « AMS-152 », « AMS-162 », « AMS-163 », « AMS-191 », «AMS-1203 » par la société GELEST ;

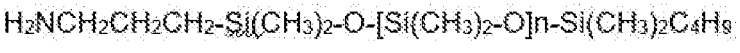


(IVd)

Formule **(IVd)** dans laquelle **R^a**, et **R^b**, identiques ou différents, de préférence identiques, représentent un groupe (C_1-C_4)alkyle tel que méthyle, (C_1-C_4)alkoxy tel que méthoxy, aryle tel que phényle, aryloxy tel que phénoxy, aryl(C_1-C_4)alkyl tel que benzyle, ou aryl(C_1-C_4)alkoxy tel que benzoxy, de préférence (C_1-C_4)alkyle tel que méthyle, et **R^d** représente un groupe (C_1-C_6)alkyle éventuellement substitué par un groupe (C_1-C_4)alkylamino ou amino, de préférence (C_1-C_4)alkyle, tel que isobutyle, terbutyle ou *n*-butyle, **R^c** représente un atome d'hydrogène ou un groupe (C_1-C_4)alkyle, de préférence atome d'hydrogène; **ALK** représente un groupe (C_1-C_6)alkylène, de préférence (C_1-C_4)alkylène tel que propylène ; **n** représentant un entier supérieur à 2 et

plus particulièrement la valeur de **n** est telle que le poids moléculaire moyen en poids de la silicone est compris entre 500 et 5 000 ;

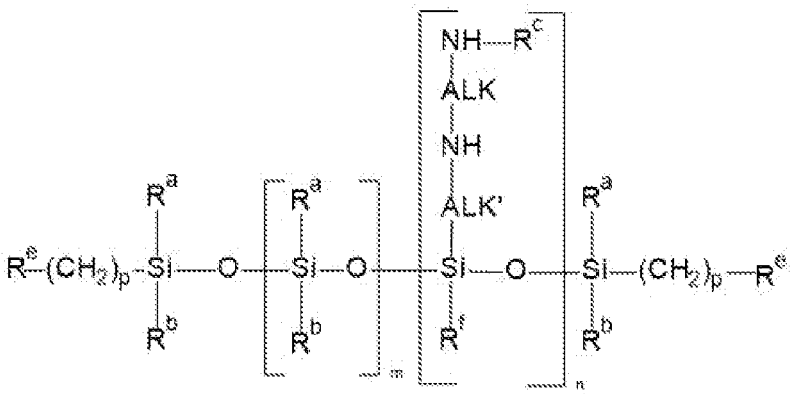
[0092] Préférentiellement les polydi(C_1-C_4)alkylsiloxanes de formule **(IVd)** sont de formule **(IV'd)** suivante :



(IV'd)

dans la formule **(IV'd)**, la valeur de **n** est telle que le poids moléculaire moyen en poids de la silicone est compris entre 500 et 3000. Comme exemple de silicone (IVd), on peut citer celles vendues sous les dénominations « MCR-A11 », « MCR-A12 » par la société GELEST ;

- les amodiméthicones de formule **(IVe)** :



(IVe)

Formule **(IVe)** dans laquelle :

R^a, et **R^b**, identiques ou différents, de préférence identiques, représentent un groupe (C_1-C_4)alkyle tel que méthyle, (C_1-C_4)alkoxy tel que méthoxy, aryle tel que phényle, aryloxy tel que phénoxy, aryl(C_1-C_4)alkyl tel que benzyle, ou aryl(C_1-C_4)alkoxy tel que benzoxy, de préférence (C_1-C_4)alkyle tel que méthyle ;

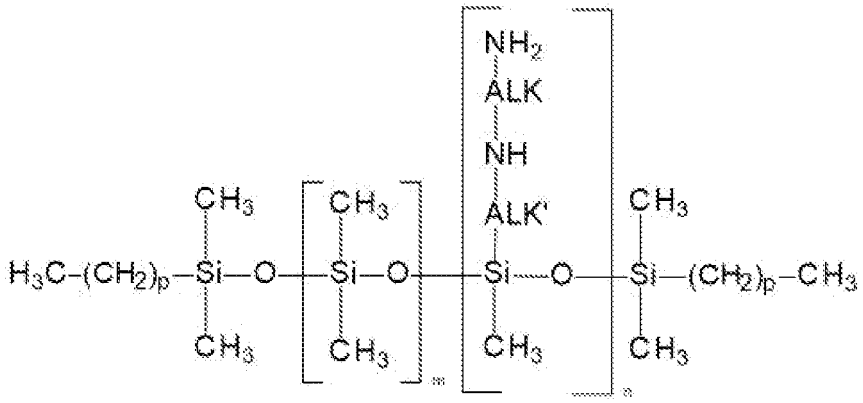
R^c représente un atome d'hydrogène ou un groupe (C_1-C_4)alkyle, de préférence un atome d'hydrogène ;

R^e représente un groupe hydroxy, (C_1-C_4)alkoxy, amino, (C_1-C_4)alkylamino ;

R^f représente un groupe (C_1-C_4)alkyle tel que méthyle, (C_1-C_4)alkoxy tel que méthoxy, un groupe hydroxy ou -O–(SiR_2)$_x$-R' avec **R** représentant un groupe (C_1-C_4)alkyle ou (C_1-C_4)alkoxy et **R'** représentant un groupe (C_1-C_4)alkoxy ou hydroxy, de préférence **R^f** représente un groupe (C_1-C_4)alkyle, (C1-C4)alkoxy, ou -O–(SiR_2)$_x$-R' avec **R** représentant un groupe (C_1-C_4)alkyle tel que méthyle et **R'** un groupe hydroxy ou (C_1-C_4)alkoxy tel que méthoxy;

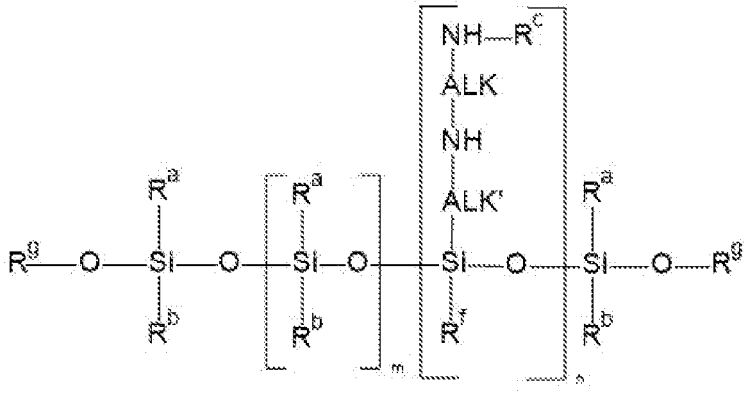
ALK et **ALK'**, identiques ou différents, représentent un groupe (C_1-C_6)alkylène, de préférence (C_1-C_4)alkylène tel que éthylène ou propylène ; **n** et **m**, identiques ou

différents, représentant un entier supérieur à 2, **p** et **x** sont des entiers supérieur ou égaux à 0, de préférence **p** est compris entre 2 et 20 et plus particulièrement les valeurs de **m**, **n**, **p** et **x** sont telles que le poids moléculaire moyen en poids de la silicone est compris entre 2000 et 700 000, préférentiellement compris entre 5000 et 500 000 ;
Préférentiellement les amodiméthicones de formule **(IVe)** sont de formule **(IV'e)** ou **(IV''e)** suivante :



(IV'e)

Formule **(IV'e)** dans laquelle **ALK** représente un groupe (C_1-C_6)alkylène de préférence éthylène, **ALK'** représente un groupe (C_1-C_6)alkylène de préférence propylène, et **m**, **n** et **p** représentent des supérieurs à 2, avec **m**, **n** et **p** tels que la masse moléculaire moyenne en poids du composé est comprise entre 5 000 et 500 000 environ ; de préférence **p** représente un entier compris entre 8 et 20 ;



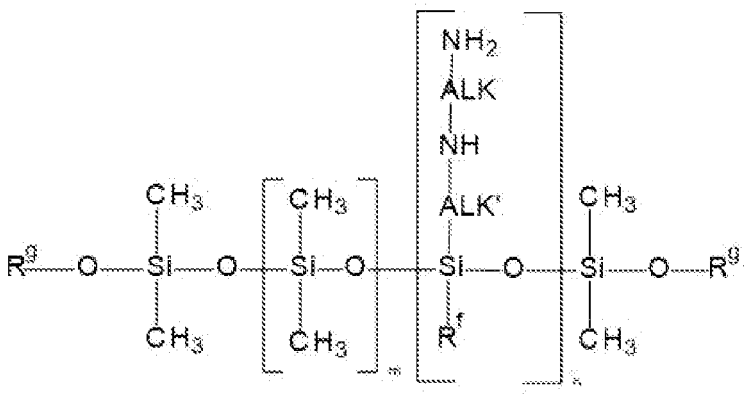
(IV''e)

Formule **(IV''e)** dans laquelle :

R^a, et **R^b**, identiques ou différents, de préférence identiques, représentent un groupe (C_1-C_4)alkyle tel que méthyle, (C_1-C_4)alkoxy tel que méthoxy, de préférence (C_1-C_4)alkyle tel que méthyle ;

R^c représente un atome d'hydrogène ou un groupe (C_1-C_4)alkyle, de préférence atome d'hydrogène ;

R^g représente un atome d'hydrogène, ou un groupe (C_1-C_4)alkyle ;
R^f représente un groupe (C_1-C_4)alkyle tel que méthyle, (C_1-C_4)alkoxy tel que méthoxy, ou -O–(SiR_2)$_x$-R' avec **R** représentant un groupe (C_1-C_4)alkyle tel que méthyle et **R'** un groupe hydroxy ou (C_1-C_4)alkoxy tel que méthoxy;
ALK représente un groupe (C_1-C_6)alkylène de préférence éthylène ;
ALK' représente un groupe (C_1-C_6)alkylène de préférence propylène ;
n et **m**, identiques ou différents, représentant un entier supérieur à 2, **x** est un entier supérieur ou égal à 0, de préférence les valeurs de **m**, **n** et **x** sont telles que le poids moléculaire moyen en poids de la silicone est compris entre 2000 et 700 000, préférentiellement compris entre 5000 et 500 000.
Encore plus préférentiellement, les amodiméthicones de formule **(IVe)** sont de formule **(IV'''e)** suivante :



(IV'''e)

Formule **(IV'''e)** dans laquelle :
R^f, **R^g**, **ALK**, **ALK'**, **m** et **n** sont tels que définis pour **(IV''e)**. Les amodimethicone et triméthylsiloxyamodiméthicone appartenant à la formule **(IV''e)** et à la formule **(IV'''e)** ci-dessus, sont par exemple les amodimethicone et triméthylsiloxyamodiméthicone de type ADM vendues par la société Wacker-Belsil®, on peut également mentionner les polydimethylsiloxane a groupements aminoethylaminopropyl, a fonction methoxy et/ou hydroxy et alpha-omega silanols en emulsion aq cationique A 60% (Référence fournisseur : XIAMETER MEM-8299 EMULSION pour DOW CORNING ou Référence fournisseur : BELSIL ADM 4000 E pour WACKER) ; les poly dimethylsiloxane a groupement aminoethyl iminopropyle en microémulsion non ionique a 15% conservée (Référence fournisseur :BELSIL ADM LOG 1) ;
▪ les polyéthers amines notamment connues sous la référence JEFFAMINE de la société HUNSTMAN ; et notamment : Les polyéthylèneglycol et/ou polypropylèneglycol α, ω-diamine (à fonction amine en bout de chaine) comme celles vendues sous les dénominations JEFFAMINE D-230, D-400, D-2000, D-4000, ED-600, ED-

9000, ED-2003 ;

- les polytétrahydrofurane (ou polytétraméthylèneglycol) α, ω-diamine , les polybutadiènes α, ω-diamine ;
- les dendrimères polyamidoamine (PAMAM) à fonctions amines terminales ;
- les poly(méth)acrylates ou poly(méth)acrylamides porteurs de fonctions amines primaires ou secondaires latérales telles que le poly(3-aminopropyl)méthacrylamide, le poly(2-aminoéthyl) méthacrylate ; et
- leurs mélanges.

[0093] Comme composés polyaminés ayant au moins deux groupes amine primaire et/ou amine secondaire, on utilise de préférence les polydi(C_1-C_4)alkylsiloxanes comprenant des groupes amines primaires en bout de chaine et/ou sur des chaines latérales.

[0094] Plus préférentiellement les composés polyaminés sont choisis parmi ceux de formules **(IVb)** et **(IVe)** tels que définis précédemment et encore plus préférentiellement parmi ceux de formules **(IV'b)** et **(IV'e)** tels que définis précédemment. De manière plus préférée, les composés polyaminés sont choisis parmi ceux de formule **(IV'e)**.

Aminoalcoxysilanes

[0095] De préférence, les aminoalcoxysilanes sont de formule $R'_1Si(OR'_2)z(R'_3)x$ dans laquelle :

- $\mathbf{R'_1}$ est une chaîne hydrocarbonée en C_1-C_6, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, cyclique ou acyclique substituée par un groupement choisi parmi les groupements amine NH_2 ou NHR avec **R** représentant un alkyle en C_1-C_4, un aryle ou un aryloxy substitué par un groupement amino ou par un groupement aminoalkyl en C_1-C_4 ; $\mathbf{R'_1}$ pouvant être interrompu dans sa chaine par un hétéroatome (O, S, NH) ou un groupement carbonyle (CO), $\mathbf{R'_1}$ étant lié à l'atome de silicium directement via un atome de carbone,
- $\mathbf{R'_2}$ et $\mathbf{R'_3}$ identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 6 atomes de carbone,
- **z** désigne un nombre entier allant de 1 à 3, et
- **x** désigne un nombre entier allant de 0 à 2,

avec $\mathbf{z} + \mathbf{x} = 3$.

[0096] En particulier, $\mathbf{R'_1}$ est une chaîne acyclique. De préférence, $\mathbf{R'_1}$ est une chaîne hydrocarbonée en C_1-C_6, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, substituée par un groupement amine NH_2 ou NHR, avec **R** représentant un alkyle en C_1-C_6, un cycloalkyle en C_3-C_6 ou aromatique en C_6. Plus préférentiellement, $\mathbf{R'_1}$ est une chaîne hydrocarbonée en C_1-C_6, linéaire saturée substituée par un groupement amine NH_2. Encore plus préférentiellement, $\mathbf{R'_1}$ est une chaîne hydrocarbonée en C_2-C_4, linéaire saturée substituée par un groupement amine NH_2.

[0097] En particulier, $\mathbf{R'_2}$ représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone, de préférence, $\mathbf{R'_2}$ représente un groupe alkyle linéaire comprenant de 1 à 4 atomes de carbone, et plus préférentiellement $\mathbf{R'_2}$ représente le groupe éthyle.

[0098] En particulier, $\mathbf{R'_3}$ représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone, de préférence, $\mathbf{R'_3}$ représente un groupe alkyle linéaire comprenant de 1 à 4 atomes de carbone, et plus préférentiellement $\mathbf{R'_3}$ représente le groupe méthyle ou éthyle.

[0099] De préférence, **z** est égal à 3.

[0100] Selon un mode de réalisation particulier, les aminoalcoxysilanes sont choisis parmi le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES), le 3-aminoéthyltriéthoxysilane (AETES), le 3-aminopropylméthyldiéthoxysilane, le N-(2-aminoéthyl)-3-aminopropyltriéthoxysilane, le 3-(m-aminophénoxy)propyltriméthoxysilane, le p-aminophényltriméthoxysilane, le N-(2-aminoéthylaminométhyl)phénéthyltriméthoxysilane, et leurs mélanges.

[0101] De préférence, les aminoalcoxysilanes sont choisis parmi le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES), le 3-aminoéthyltriéthoxysilane (AETES), le 3-aminopropylméthyldiéthoxysilane, le N-(2-aminoéthyl)-3-aminopropyltriéthoxysilane, et leurs mélanges.

[0102] Plus préférentiellement, l'aminoalcoxysilane est le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES).

Composés hydroxylés

[0103] Le ou les agent(s) réticulant(s) peuvent être choisis parmi b') les composés hydroxylés organiques ou inorganiques, polymériques ou non, de préférence organiques ou siliconés, choisis parmi les composés polyhydroxylés ayant au moins deux groupes hydroxyles.

[0104] Par composé(s) "non polymérique(s)", on entend un ou plusieurs composé(s) qui n'est ou ne sont pas directement obtenu(s) par une réaction de polymérisation de monomères.

[0105] Les composés hydroxylés de l'invention peuvent être organiques ou inorganiques, de préférence organiques.

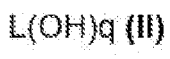
[0106] Selon une variante avantageuse, les composés hydroxylés sont siliconés, c'est-à-dire qu'ils comportent au moins deux groupes hydroxyles, et au moins une chaine siloxane.

[0107] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les composés hydroxylés sont inorganiques.

[0108] Les composés polyhydroxylés peuvent comprendre d'autres fonctions chimiques non réactives telles que les fonctions esters, amides, cétone, uréthanes. Il est possible d'utiliser un mélange de composés polyhydroxylés distincts tel qu'un mélange de composés polyhydroxylés organiques et inorganiques.

Composés hydroxylés non polymériques

[0109] Selon un mode de réalisation de l'invention, les composés hydroxylés sont non polymériques de formule **(II)**:



Formule **(II)** dans laquelle :

q représente un nombre entier supérieur ou égal à 2, de préférence allant de 2 à 10, plus préférentiellement allant de 2 à 5 ;

L désigne un groupe multivalent (au moins divalent), en particulier comprenant de 1 à 500 atomes de carbone et/ou de silicium, plus particulièrement de 2 à 40 atomes de carbone et/ou de silicium, encore plus particulièrement de 3 à 30 atomes de carbone et/ou de silicium, de préférence de 6 à 20 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ou (hétéro)cyclique, saturé ou insaturé ;

L étant éventuellement interrompu et/ou terminé par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes choisis parmi O, S, N, Si, C(X), et leurs associations telles que –O-, –O-C(X)-, -N(R)-C(X)-, -Si(R_c)(R_d)-O- avec **R** représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C_1-C_6)alkyle tel que méthyle ; et/ou

L étant éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène, ou un groupe choisi parmi $R_a(R_b)N$-, -$(X')_a$-C(X)-$(X'')_b$-R_a,

- **X**, **X'** et **X''**, identiques ou différents, représentent un atome d'oxygène, de soufre, ou un groupe $N(R_b)$;

- **a** et **b** valant 0 ou 1, de préférence la somme **a** + **b** vaut 1,

- $\mathbf{R_a}$ et $\mathbf{R_b}$, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, ou un groupe (C_1-C_6)alkyle, ou aryl(C_1-C_4)alkyle tel que benzyle, de préférence $\mathbf{R_a}$ et $\mathbf{R_b}$ représentent un atome d'hydrogène ;

- $\mathbf{R_c}$ et $\mathbf{R_d}$, identiques ou différents, représentent un groupe (C_1-C_6)alkyle, aryl(C_1-C_4)alkyle ou (C_1-C_6)alcoxy.

[0110] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les composés hydroxylés sont de formule **(II)** dans laquelle :

q représente un nombre entier supérieur ou égal à 2, de préférence allant de 2 à 10, plus préférentiellement allant de 2 à 5 ;

L désigne un radical multivalent (au moins divalent) comprenant de 8 à 30 atomes de carbone et/ou de silicium, de préférence de 10 à 20 atomes de carbone et/ou de silicium, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ou (hétéro)cyclique, saturé ou insaturé, **L** pouvant en outre être interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène, et/ou comprendre une ou plusieurs fonctions choisies parmi les fonctions amino, éther, thioéther, ester, thioester, cétone, thiocétone, amide et thioamide.

[0111] Selon ce mode de réalisation particulier, le composé polyol est de préférence un

composé diol.

[0112] Selon ce mode de réalisation particulier, **L** désigne de préférence un radical multivalent en C_8-C_{18}, notamment linéaire.

[0113] Préférentiellement, le polyol est un diol en C_8-C_{18}, notamment linéaire, en particulier liposoluble. Avantageusement, la chaîne en C_8-C_{18} est une chaîne hydrocarbonée i.e. formée de carbone et d'hydrogène.

[0114] En particulier, le polyol est un diol linéaire en C_8-C_{16} , notamment en C_{10}-C_{14}.

[0115] Comme polyol selon ce mode particulier de l'invention, on peut citer le 1,8-octanediol, le 1,10-décanediol, le 1,12-dodécanediol, le 1,14-tétradécanediol, le 1,16-hexadécanediol, le 1,18-octadécanediol.

[0116] De préférence, on utilise le 1,10-décanediol, le 1,12-dodécanediol, le 1,14-tétradécanediol. Préférentiellement, on utilise le 1,12-dodécanediol.

Composés hydroxylés polymériques

[0117] Selon un mode de réalisation de l'invention, les composés hydroxylés sont polymériques. Les composés hydroxylés polymériques de l'invention peuvent être des homopolymères, copolymères, étoile, combe, brosse et dendritiques à motifs hydroxy. Les polymères peuvent être d'origine naturelle tels que les polysaccharides, les polypeptides, ou synthétique tels que les polymères (méth)acryliques, les polyesters, les polyglycols. Les motifs hydroxy peuvent être présents en tant que groupements terminaux ou pendants.

[0118] Les composés hydroxylés polymériques sont de préférence organiques ou siliconés, plus préférentiellement de formule **(V)** :

(HO)pPOLY **(V)**

Formule **(V)** dans laquelle :

p représente un nombre entier supérieure ou égal à 2 ;

POLY désigne un radical polymérique de préférence carboné ou siliconé ;

POLY étant éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes choisis parmi O, S, N, Si, C(X), et leurs associations telles que –O-, –O-C(X)-, -N(R)-C(X)-, -Si(R_c)(R_d)-O- avec R représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C_1-C_6)alkyle tel que méthyle ; et/ou

POLY étant éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène, ou un groupe choisi parmi $R_a(R_b)N$-, -$(X')_a$-C(X)-$(X'')_b$-R_a,

- **X**, **X'** et **X''**, identiques ou différents, représentent un atome d'oxygène, de soufre, ou un groupe $N(R_b)$;

- **a** et **b** valant 0 ou 1, de préférence la somme **a** + **b** vaut 1 ;

- $\mathbf{R_a}$ et $\mathbf{R_b}$, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, ou un groupe (C_1-C_{10})alkyle, ou aryl(C_1-C_4)alkyle tel que benzyle, de préférence $\mathbf{R_a}$ et $\mathbf{R_b}$ re-

présentent un atome d'hydrogène ; et

- $\mathbf{R_c}$ et $\mathbf{R_d}$, identiques ou différents, représentent un groupe (C_1-C_{10})alkyle, aryl(C_1-C_4)alkyle ou (C_1-C_{10})alkoxy.

[0119] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les composés hydroxylés polymériques sont de formule **(V)** dans laquelle :

p représente un nombre entier supérieure ou égal à 2 ;

POLY désigne un radical polymérique carboné ou siliconé, **POLY** pouvant en outre renfermer un ou plusieurs hétéroatomes tels que O, N, S, et/ou une ou plusieurs fonctions choisies parmi les fonctions amino, (thio)esters, (thio)cétones, (thio)amides, (thio)urées, (thio)carbamates, et/ou être substitué par un ou plusieurs groupements (C_1 - C_{10})alkyle, linéaires ou ramifiés, (C_1-C_{10})alcoxy, linéaires ou ramifiés, étant entendu que lorsque **POLY** est substitué, les fonctions hydroxy peuvent être portées par le/les substituant(s).

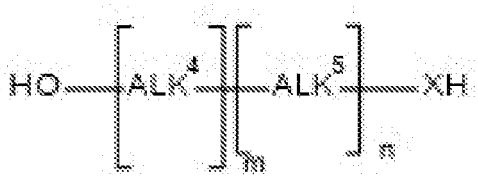
[0120] Le poids moléculaire moyen en poids molaire des composés polymère polyol, tels que ceux de formule **(V)**, est généralement comprise entre 500 et 400000, de préférence entre 500 et 150000.

[0121] De préférence, les composés hydroxylés polymériques peuvent être des polymères (poly)ols, notamment des polyoléfines (poly)ols, des polydi(C_1-C_6)alkylsiloxane (poly)ols, des polyesters (poly)ols.

[0122] De préférence, les (poly)ols sont diols.

[0123] Les polyoléfine (poly)ols peuvent être des polydiènes à extrémités hydroxy, comme par exemples ceux décrits dans FR-A-2782723. Ils peuvent être choisis parmi les (poly)ols issus des homopolymères et des copolymères de polybutadiène, de polyisoprène et de poly(1,3-pentadiène). De préférence, ils ont une masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) inférieure à 7000, de préférence comprise entre 1000 à 5000. On citera en particulier les polybutadiènes hydroxylés commercialisés par la société CRAY VALLEY sous les marques POLY BD R45HTLO, POLY BD R45V, et POLY BD R-20 LM, qui seront utilisés de préférence hydrogénés; ainsi que les (1,2-polybutadiènes) hydrogénés (poly)hydroxylés, tels que le GI3000 de Mn=3100, le GI2000 (Mn=2100) et le GI1000 (Mn=1500) commercialisés par la société Nisso.

[0124] Selon un mode de réalisation de l'invention, les composés hydroxylés polymériques sont des polyoléfines (poly)ols de formule **(VI)** :



(VI)

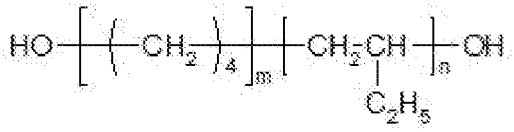
Formule **(VI)** dans laquelle :

ALK^4 et **ALK**^{5}, identiques ou différents, de préférence différents, représentent un groupe (C_1-C_6)alkylène, linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupe hydroxy, thiol, ou amino, de préférence ALK^4 représente un groupe (C_1-C_6)alkylène linéaire tel que *n*-butylène, et ALK^5 représente un groupe (C_3-C_6)alkylène ramifié tel que *i*-butylène ;

X représente un atome d'oxygène, de soufre ou un groupe N(**Ra**) avec **Ra** représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C_1-C_4)alkyle, de préférence **X** représente un atome d'oxygène ou de soufre, plus préférentiellement un atome d'oxygène, et

n et **m**, identiques ou différents, représentent un entier, avec **n** + **m** représentant un entier supérieur ou égal à 1.

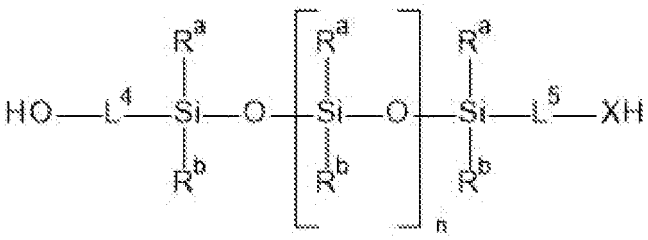
[0125] Parmi les polyoléfines à extrémités hydroxy de formule **(VI)**, on peut citer préférentiellement les polyoléfines, homopolymères ou copolymères, à extrémités α,ω hydroxy tels que les polyisobutylènes à extrémités α,ω hydroxy et les copolymères de formule **(VI')**:



(VI')

notamment ceux commercialisés par Mitsubishi sous la marque POLYTAIL. On utilise de préférence des polybutadiènes hydrogénés diols.

[0126] Les polydi(C_1-C_6)alkylsiloxane (poly)ols sont particulièrement choisis parmi ceux de formule **(VII)** :



(VII)

Formule **(VII)** dans laquelle :

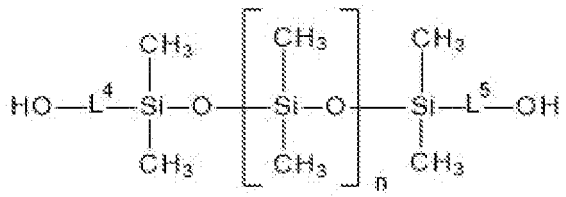
$\mathbf{R^a}$, et $\mathbf{R^b}$, identiques ou différents, de préférence identiques, représentent un groupe (C_1-C_6)alkyle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy, amino ou thiol, (C_1-C_6)alkoxy tel que méthoxy, aryle tel que phényle, aryloxy tel que phénoxy, aryl(C_1-C_4)alkyle tel que benzyle, ou aryl(C_1-C_4)alkoxy tel que benzoxy, de préférence (C_1-C_4)alkyle tel que méthyle,

n représente un entier supérieur ou égal à 1 et plus particulièrement la valeur de n est telle que le poids moléculaire moyen en poids de la silicone va de 500 à 55 000 ; particulièrement n est un entier allant de 1 à 100, de préférence allant de 5 à 50, et préférentiellement allant de 10 à 30, et

$\mathbf{L^4}$ et $\mathbf{L^5}$, identiques ou différents, représentent une liaison covalente, ou une chaîne hydrocarbonée comprenant de 1 à 100 atomes de carbone, saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée, éventuellement cyclique, éventuellement interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes tels que oxygène, soufre ou azote en particulier oxygène, plus préférentiellement un groupe (C_1-C_6)alkylène, (C_1-C_6)alkylène-oxy, oxy-(C_1-C_6)alkylène, (C_1-C_6)alkylène-oxy(C_1-C_6)alkylène, (C_1-C_6)alkylène-oxy(C_1-C_6)alkylènoxy ou oxy(C_1-C_6)alkylène-oxy(C_1-C_6)alkylène ;

X représente un atome d'oxygène, ou de soufre, de préférence oxygène.

[0127] De préférence, les polydiméthylsiloxane (poly)ols sont choisis parmi ceux de formule **(VII')** :



(VII')

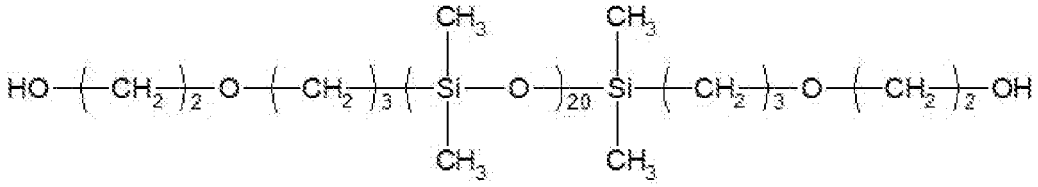
Formule **(VII')** dans laquelle :

$\mathbf{L^4}$ et $\mathbf{L^5}$ sont tels que définis précédemment, de préférence représentent un groupe divalent choisi parmi –R_2–, –O–R_2–, –R_2–O–, –R_2–O–R'$_2$–, de préférence –R_2–O–R'$_2$–, avec $\mathbf{R_2}$ et $\mathbf{R'_2}$, identiques ou différents, représentant un groupe (C_2-C_6)alkylène, linéaire ou ramifié, tel que éthylène ou propylène, et

n représente un entier allant de 1 à 100, de préférence allant de 5 à 50, et préférentiellement allant de 10 à 30.

[0128] On peut utiliser comme polydiméthylsiloxane diols ceux vendus sous les dénominations KF-6000, KF-6001, KF-6002, KF-6003 par la société Shin-Etsu Chemicals.

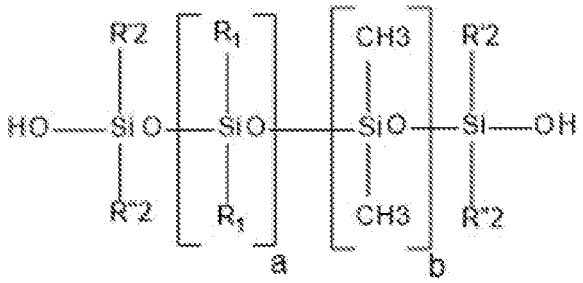
[0129] On utilise de préférence le polydiméthylsiloxane diol de formule **(VII'')** :



(VII'')

[0130] On peut également utiliser les diméthiconols qui sont des polydiméthylsiloxanes ayant des fonctions OH terminales. On peut citer par exemple celle vendues sous la dénomination « XIAMETER PMX-1502 FLUID » par la société Dow Corning.

[0131] Selon une forme particulière de l'invention, le ou les composé(s) hydroxylé(s) polymérique(s) désignent les composés de formule **(IIIa)** suivante :



(IIIa)

Formule **(IIIa)** dans laquelle :

$\mathbf{R_1}$, identique ou différent, représente indépendamment un groupement hydroxy ; un groupe alkyl ayant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence 1 à 4 atomes de carbone, notamment 1 à 2 atomes de carbone comme un méthyl ; un groupe alcoxy ayant de 1 à 2 atomes de carbone ; ou un groupe $-(CH_2)_s$-$Si(R_4)_3$ dans lequel s désigne un nombre entier allant de 1 à 4 tel que 2 et R_4 désigne indépendamment un groupe alcoxy ayant de 1 à 2 atomes de carbone;

$\mathbf{R'_2}$ et $\mathbf{R''_2}$ représentent indépendamment un groupe alkyl ayant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence 1 à 4 atomes de carbone, notamment 1 à 2 atomes de carbone comme un méthyl ;

a désigne un nombre entier allant de 0 à 10, **b** désigne un nombre entier allant de 0 à 500, avec **a+b**≥4

[0132] Parmi les silicones de formule **(IIIa)**, on peut citer les polydiméthylsiloxanes (PDMS) à fonctions terminales hydroxy telles que les composés vendus par la société Shin Etsu sous la dénomination KF-9701 ou X-21-5841, ou ceux vendus par la société Sigma Aldrich sous la référence 481939 (Mn ~550, ~25 cSt), 481955 (~65 cSt), ou 481963 (~750 cSt). On peut également citer les composés vendus par la société Gelest sous la dénomination DMS-S12 (16~32 cSt), DMS-S15 (45-85 cst), DMS-S21 (90-120 cst), DMS-S27 (700-800 cst) ou DMS-S31 (~1000 cSt).

[0133] Selon un mode de réalisation préféré, la ou les silicones de formule **(IIIa)** employées dans le cadre de l'invention sont choisies parmi les composés de formule **(IIIa)** dans laquelle :

$\mathbf{R_1}$ représente indépendamment un groupe alkyl ayant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone et plus particulièrement de 1 à 2 atomes de carbone tel qu'un méthyl ;

$\mathbf{R'_2}$ et $\mathbf{R''_2}$ représentent indépendamment un groupe alkyl ayant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence un groupe alkyl ayant de 1 à 4 atomes de carbone et plus particulièrement de 1 à 2 atomes de carbone tel que méthyl ;

b désigne un nombre entier allant de 0 à 10, **a** désigne un nombre entier allant de 0 à 5, avec $\mathbf{a+b}\geq 4$.

[0134] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention les composés hydroxylés sont choisis parmi les composés polymère de type polymères hyperbranchés et dendrimères.

[0135] Les "polymères hyperbranchés" sont des constructions moléculaires ayant une structure ramifiée, en général autour d'un cœur. Leur structure est en règle générale exempte de symétrie. En effet, les unités de base ou monomères ayant servi à la construction du polymère hyperbranché peuvent être de natures différentes et leur répartition est irrégulière. Les branches du polymère peuvent être de natures et de longueurs différentes. Le nombre d'unités de base, ou monomères, peut être différent suivant les différentes ramifications. Tout en étant asymétriques, les polymères hyperbranchés peuvent posséder une structure extrêmement ramifiée, autour d'un cœur ; des couches ou générations successives de ramifications ; une couche de chaînes terminales.

[0136] Les polymères hyperbranchés sont généralement issus de la polycondensation d'un ou plusieurs monomères ABx, A et B étant des groupements réactifs susceptibles de réagir ensemble, x étant un entier supérieur ou égal à 2, mais d'autres procédés de préparation peuvent être envisagés.

[0137] Les polymères hyperbranchés se caractérisent par leur degré de polymérisation DP = 1-b, b étant le pourcentage de fonctions, non terminales, de B qui n'ont pas réagi avec un groupement A.

[0138] La condensation étant non systématique, au contraire de la synthèse de dendrimères (voir infra), le degré de polymérisation est inférieur à 100%. On peut faire réagir un groupement terminal T sur le polymère hyperbranché pour obtenir une fonction particulière en extrémité de chaînes.

[0139] Plusieurs polymères hyperbranchés peuvent être associés entre eux, par une liaison covalente ou un autre type de liaison, par l'intermédiaire de leurs groupes terminaux. De tels polymères, dits pontés, entrent dans la définition des polymères hyperbranchés

selon la présente invention.

[0140] De nombreux polymères hyperbranchés et dendrimères ont déjà été décrits. On peut se reporter par exemple à : D. A. Tomalia et al, *Angew. Chem. Int. Engl.*29 138-175 (1990) ; N. Ardoin et D. Astruc, *Bull. Soc. Chim. Fr.*132, 875-909 (1995); B. I. Voit, *Acta Polymer,*46, 87-99 (1995).

[0141] De tels polymères sont décrits en particulier dans B.I. Voit, *Acta Polymer.,*46, 87-99 (1995) ; EP-682059 ; WO-9614346 ; WO-9614345 ; WO-9612754. Plusieurs polymères hyperbranchés peuvent être associés entre eux, par une liaison covalente ou un autre type de liaison, par l'intermédiaire de leurs groupes terminaux.

[0142] De tels polymères dits pontés ou « bridged » entrent dans la définition des polymères hyperbranchés selon la présente invention.

[0143] Les "dendrimères" sont des macromolécules constituées de monomères qui s'associent suivant un processus arborescent autour d'un cœur central plurifonctionnel.

[0144] Les dendrimères présentent donc une structure fractale (ou molécule fractale), constituée d'un cœur, un nombre déterminé de génération de branches (ou fuseaux), de cavités internes provenant desdites ramifications de la molécule, et de fonctions terminales.

[0145] Les dendrimères sont structurellement des polymères et oligomères hautement ramifiés ayant une structure chimique bien définie.

[0146] Des dendrimères peuvent se présenter sous la forme d'un ensemble de molécules de même génération, ensembles dits monodisperses ; ils peuvent également se présenter sous la forme d'ensembles de générations différentes, dits polydisperses. La définition des dendrimères selon la présente invention inclut des ensembles monodisperses aussi bien que polydisperses de dendrimères.

[0147] Les générations de branches sont constituées d'unités structurelles, qui sont identiques pour une même génération de branches et qui peuvent être identiques ou différentes pour des générations de branches différentes. L'ensemble des points de jonction des branches de même génération sont situés à une égale distance du coeur correspond à une génération.

[0148] Les générations de branches s'étendent radialement en une progression géométrique à partir du cœur. Les groupes terminaux d'un dendrimère de la $N^{ième}$ génération sont les groupes fonctionnels terminaux des branches de la $N^{ième}$ génération ou appelé génération terminale.

[0149] La définition des dendrimères donnée supra inclut des molécules à ramifications symétriques ; elle inclut également des molécules à ramification non symétrique, comme par exemple les dendrimères dont les branches sont des groupements lysine, dans lesquels le branchement d'une génération de fuseaux sur la précédente se fait sur les amines α et ε de la lysine, ce qui conduit à une différence dans la longueur des fuseaux

des différentes ramifications.

[0150] Les dendrimères sont également appelés polymères denses en étoiles, ou "dense star polymer", les polymères éclatés en étoile, ou "starburst polymer", les dendrimères en baguette, ou "rod-shaped dendrimer", sont inclus dans la présente définition des dendrimères. Les molécules dénommées arborols et molécules en cascade entrent également dans la définition des dendrimères selon la présente invention.

[0151] Par ailleurs, plusieurs dendrimères peuvent être associés entre eux, par une liaison covalente ou un autre type de liaison, par l'intermédiaire de leurs groupes terminaux pour donner des entités connues sous le nom de "dendrimères pontés", "agrégats de dendrimères" ou "bridged dendrimer". De telles entités sont incluses dans la définition des dendrimères selon la présente invention.

[0152] Des dendrimères peuvent se présenter sous la forme d'un ensemble de molécules de même génération, ensembles dits monodisperses ; ils peuvent également se présenter sous la forme d'ensembles de générations différentes, dits polydisperses. La définition des dendrimères selon la présente invention inclut des ensembles monodisperses aussi bien que polydisperses de dendrimères.

[0153] Dans les cas où le procédé selon l'invention met en œuvre un ou plusieurs agent(s) réticulant(s) choisi(s) parmi les composés hydroxylés tels que définis précédemment, le procédé pourra avantageusement mettre en œuvre un ou plusieurs catalyseurs aminés, le ou les catalyseurs aminés étant de préférence présent(s) dans la ou les composition(s) comprenant le ou les agent(s) réticulant(s).

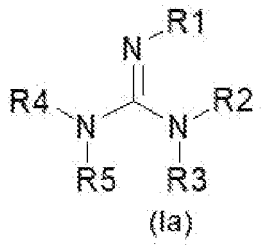
[0154] Le ou les catalyseurs aminés peuvent être choisis parmi les catalyseurs à fonction amine tertiaire ou à fonction aminidine ou à fonction guanidine.

[0155] Les catalyseurs à fonction amine tertiaire,peuvent être choisis parmi la triéthylamine, la diisopropyléthylamine, la tri-n-propylamine, la tri-n-butylamine, la méthyldibutylamine, la N-méthyldicyclohexylamine, la N,N-diméthylcyclohexylamine, l'éthyldiisopropylamine, la N,N-diéthylcyclohexylamine, la pyridine, la diméthylamino-4 pyridine, la N-méthylpipéridine, la N-éthylpipéridine, la N-n-butylpipéridine, la 1,2-diméthylpipéridine, la N-méthylpyrrolidine, la 1,2-diméthylpyrrolidine, la diméthylaniline, la picoline, la N,N-diméthylbenzylamine, l'éther bis-2-diméthylaminoéthylique, la N,N,N',N',N"-pentaméthyldiéthylène-triamine, , la N,N,N',N'-tétraméthyléthylène-diamine, la N-méthyl morpholine, la N-éthyl morpholine, le 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane et leurs mélanges.

[0156] On utilise de préférence la diisopropyléthylamine.

[0157] Les catalyseurs à fonction amidine sont par exemple le 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene (ou DBN), le 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène (ou DBU).

[0158] Les catalyseurs à fonction guanidine peuvent être choisis parmi les composés de formule (Ia) suivante :



(Ia)

dans laquelle R1, R2, R3, R4, R5 représentent, indépendamment, un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ou alcényl inférieur en C1-C4, linéaire ou ramifié,

lorsque R1, R2 et R3 et R4 représentent un atome d'hydrogène, R5 peut également désigner un radical acétyl ;; carboxamide ; méthoxy ; éthoxy ; 1,2,4-triazolyl ; cyclopentyl ; méthoxycarbonyle ; éthoxycarbonyle ;; phényle; benzyle ; thiazolidone ; benzimidazole ; benzoxazole ; benzothiazole ; ou C(=NH)-NR6R7 dans lequel R6 et R7 désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical alkyle inférieur en C1-C4, linéaire ou ramifié,; ou encore un radical phényle,

lorsque R1=R2=R3=H, R4 et R5 peuvent également former, avec l'atome d'azote qui les porte, un cycle pyrrolidine, pipéridine, pyrazole ou 1,2,4-triazole,

lorsque R1=R2=H, et R4=H ou méthyle, R3 et R5 peuvent également former ensemble un cycle à 5 chainons contenant éventuellement un groupe oxo,

et leurs sels organiques ou minéraux.

[0159] Comme sels, on peut citer les sels de chlohydrate, sulfate, sulfamate, carbonate, bicarbonate, phosphate, acétate.

[0160] Parmi les composés de formule (Ia), on peut notamment citer les composés suivants :

la guanidine, l'aminoguanidine, la 1-acétylguanidine, la guanylurée, la phénylguanidine, la 1,1-diméthylguanidine, la 1-éthylguanidine, la 1,1-diéthylguanidine, la créatine, l'agmatine, le biguanide, le N-méthyl biguanide, le N-éthyl biguanide, le N-propyl biguanide, le N-butylbiguanide, le 1,1-diméthylbiguanide, le 1-phénylbiguanide, la 1,1,3,3-tétraméthylguanidine, la 2-tert-butyl-1,1,3,3- tétraméthylguanidine, la 1H-pyrazole-1-carboxamidine, le 5-hydroxy-3-méthyl-1H-pyrazole-1-carboximidamide, le 3,5-diamino-1H-1,2,4-triazole-1-carboximidamide, la 2-guanidone-4-thiazolidone, le 2-guanidinobenzimidazole, le 2-guanidinobenzoxazole, le 2-guanidinobenzothiazole, la 1,1,3,3-Tetramethylguanidine (ou TMG), le 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (ou TBD), le 7-Methyl-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (ou MTBD).

Composés thiolés

[0161] Le ou les agent(s) réticulant(s) peuvent être choisis parmi c') les composés thiolés, organiques ou inorganiques, polymériques ou non, de préférence organiques ou

siliconés, choisis parmi les composés polythiolés ayant au moins deux groupes thiols.

[0162] Par composé(s) "non polymérique(s)", on entend un ou plusieurs composé(s) qui n'est ou ne sont pas directement obtenu(s) par une réaction de polymérisation de monomères.

[0163] Les composés thiolés de l'invention peuvent être organiques ou inorganiques, de préférence organiques.

[0164] Selon une variante avantageuse, les composés thiolés sont siliconés, c'est-à-dire qu'ils comportent au moins deux groupes thiols et au moins une chaine siloxane.

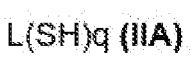
[0165] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le ou les composé(s) thiolé(s) sont inorganiques. On peut citer par exemple les silicones polythiols et les silices polythiols.

[0166] Les composés thiolés de l'invention peuvent être liposolubles ou non.

[0167] Par composé "liposoluble", on entend un composé soluble ou miscible à au moins 1 % en poids dans l'isododécane à 25 °C.

Composés thiolés non polymériques

[0168] Selon un mode de réalisation de l'invention, les composés thiolés, sont non polymériques de formule **(IIA)**:



Formule **(IIA)** dans laquelle :

q représente un nombre entier supérieure ou égal à 2, de préférence allant de 2 à 10, plus préférentiellement allant de 2 à 5 ;

L désigne un groupe multivalent (au moins divalent), en particulier comprenant de 1 à 500 atomes de carbone et/ou de silicium, plus particulièrement de 2 à 40 atomes de carbone et/ou de silicium, encore plus particulièrement de 3 à 30 atomes de carbone et/ou de silicium, de préférence de 6 à 20 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ou (hétéro)cyclique, saturé ou insaturé ;

L étant éventuellement interrompu et/ou terminé par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes choisis parmi O, S, N, Si, C(X), et leurs associations telles que –O-, –O-C(X)-, -N(R)-C(X)-, -Si(R_c)(R_d)-O- avec **R** représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C_1-C_6)alkyle tel que méthyle ; et/ou

L étant éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène, ou un groupe choisi parmi $R_a(R_b)N$-, -$(X')_a$-C(X)-$(X'')_b$-R_a,

- **X**, **X'** et **X''**, identiques ou différents, représentent un atome d'oxygène, de soufre, ou un groupe $N(R_b)$;

- **a** et **b** valant 0 ou 1, de préférence la somme **a** + **b** vaut 1,

- $\mathbf{R_a}$ et $\mathbf{R_b}$, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, ou un groupe (C_1-C_6)alkyle, ou aryl(C_1-C_4)alkyle tel que benzyle, de préférence $\mathbf{R_a}$ et $\mathbf{R_b}$ représentent

un atome d'hydrogène ;

[0169] - $\mathbf{R_c}$ et $\mathbf{R_d}$, identiques ou différents, représentent un groupe (C_1-C_6)alkyle, aryl(C_1-C_4)alkyle ou (C_1-C_6)alcoxy.

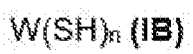
[0170] Selon ce mode de réalisation, le composé polythiol est de préférence un composé dithiol.

[0171] Selon ce mode de réalisation, **L** désigne de préférence un radical multivalent en C_8-C_{18}, notamment linéaire. Préférentiellement, le polythiol est un dithiol en C_8-C_{18}, notamment linéaire. Avantageusement, la chaîne en C_8-C_{18} est une chaîne hydrocarbonée i.e. formée de carbone et d'hydrogène. En particulier, le polythiol liposoluble est un dithiol linéaire en C_8-C_{16}, notamment en C_{10}-C_{14}.

[0172] Comme polythiol de formule **(IIA)**, on peut citer le 1,8-octanedithiol, le 1,10-décanedithiol, le 1,12-dodécanedithiol, le 1,14-tétradécanedithiol, le 1,16-hexadécanedithiol, le 1,18-octadécanedithiol.

[0173] De préférence, on utilise le 1,10-décanedithiol, le 1,12-dodécanedithiol, le 1,14-tétradécanedithiol. Préférentiellement, on utilise le 1,12-dodécanedithiol.

[0174] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les composés thiolés, sont non polymériques de formule **(IB)** :



Formule **(IB)** dans laquelle :

n désigne un entier supérieur ou égal à 2, de préférence allant de 2 à 10, de préférence allant de 2 à 5 et **W** désigne un radical multivalent (au moins divalent) C_2-C_{80} linéaire ou ramifié ou (hétéro)cyclique, saturé, un radical aromatique, un radical cyclique hétéroaromatique, **W** pouvant en outre contenir un ou plusieurs hétéroatomes tels que O, N, S, et/ou une ou plusieurs fonctions choisies parmi les fonctions esters, cétones, amides, urées, de préférence esters , cétones et/ou être substitué par un ou plusieurs groupements alkyles C_1-C_{10} linéaires ou ramifiés, alcoxy C_1-C_{10} linéaires ou ramifié, étant entendu que lorsque le radical **W** est substitué, les fonctions thiols peuvent être portées par le/les substituant(s).

[0175] Par radical cyclique on entend un radical monocyclique saturé, hydrocarboné ou hétérocyclique, un radical polycyclique saturé ou aromatique par exemple biphényl ou des cycles condensés comme par exemple le radical naphtyl.

[0176] La masse molaire des composés de formule **(IB)** va généralement de 90 à 1500.

[0177] Selon un premier mode de réalisation plus particulier, les composés thiolés de formule **(IB)** sont tels que n=2 et **W** désigne un radical divalent saturé hydrocarboné C_2-C_{20} linéaire ou ramifié, de préférence C_2-C_{12} linéaire ou ramifié.

[0178] Selon ce premier mode de réalisation plus particulier, les composés thiolés peuvent être choisi(s) parmi : le 1,2-ethanedithiol, le 1,2-propanedithiol, le 1,3-propanedithiol,

le 1,4-butanedithiol, le 1,6-hexanedithiol, le 1,7-heptanedithiol, le 1,8-octanedithiol, le 1,9-nonanedithiol, le 1,10-decanedithiol, le 1,12-dodecanedithiol, le 2,2-dimethyl-1,3-propanedithiol, le 3-methyl-1,5-pentanedithiol, le 2-methyl-1,8-octanedithiol.

[0179] Selon un deuxième mode de réalisation plus particulier, les composé thiolés de formule **(IB)** est(sont) tel(s) que **n** = 3 et **W** désigne un radical trivalent hydrocarboné saturé C_3-C_{20} linéaire ou ramifié, de préférence C_2-C_{12} linéaire ou ramifié.

[0180] Selon ce deuxième mode de réalisation plus particulier, les composés thiolés peuvent être choisis parmi le 1,1,1-tris(mercaptomethyl)ethane, le 2-ethyl-2-mercaptomethyl-1,3-propanedithiol, le 1,2,3-propanetrithiol.

[0181] Selon un troisième mode de réalisation plus particulier, les composé thiolés de formule **(IB)** sont tels que **n** = 2 ou 3 et **W** désigne un radical divalent ou trivalent saturé hydrocarboné C_3-C_{20} linéaire ou ramifié, de préférence C_2-C_{12} linéaire ou ramifié, ledit radical renfermant un ou plusieurs hétéroatome(s) non adjacents choisis parmi O, S.

[0182] Selon ce troisième mode de réalisation plus particulier, les composés thiolés peuvent être choisis parmi :

[0183] les éthers et sulfures de bis mercaptoalkyle en C_2-C_{12} tels que le bis(2-mercaptoethyl)ether, le bis(2-mercaptoethyl)sulfure , bis-(2-mercaptoethylthio-3-mercaptopropane)sulfide ;

[0184] les alcanes (C_1-C_5) bis (2-mercapto alkyl (C_1-C_3)thio) ou mercaptoalcanes (C_1-C_5) bis (2-mercapto alkyl (C_1-C_3)thio) comme par exemple le bis(2-mercaptoethylthio)methane, le 1,2-bis(2-mercaptoethylthio)ethane, le 1,3-bis(2-mercaptoethylthio)propane, le 1,2-bis(2-mercaptoethylthio)propanethiol, le 1,2-bis(2-mercaptoethyl)thio-3-mercaptopropane, le 1,2,3-tris(2-mercapto ethylthio) propane.

[0185] De préférence, selon ce troisième mode de réalisation plus particulier, les composés thiolés sont choisis parmi le 1,2-bis(2-mercaptoethylthio)propanethiol, le 1,2,3-tris(2-mercapto ethylthio) propane , le tetrakis(2-mercaptoethylthiométhyl) méthane.

[0186] Selon un quatrième mode de réalisation plus particulier, les composés thiolés de formule **(IB)** sont tels que **n** désigne un entier supérieur ou égal à 2 et **W** désigne un radical multivalent (au moins divalent) hydrocarboné saturé C_3-C_{20} linéaire ou ramifié, de préférence C_2-C_{12} linéaire ou ramifié, ledit radical renfermant au moins une fonction ester.

[0187] Selon ce quatrième mode de réalisation plus particulier, les composés thiolés peuvent être choisis parmi :

les esters de polyols (glycols, triols, tetraols, pentaols, hexaols) et d'acide mercapto-

carboxylique en C1-C6 tels que l'ethylene glycol bis(2-mercaptoacetate) , l' ethylene glycol bis(3-mercaptopropionate), l'ethylene glycol bis(thioglycolate), le trimethylolpropane tris (thioglycolate), le trimethylolpropane tris (beta-mercaptopropionate), le pentaerythritol tetrakis (thioglycolate), le pentaerythritol tetrakis (.beta.-mercaptopropionate), le dipentaerylthritol hexakis (.beta.-mercaptoproprionate), le trimethylolpropane tris(2-mercaptoacetate), le trimethylolpropane tris(3-mercaptopropionate), le pentaerythritol tetrakis(2-mercaptoacetate), le pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate), le pentaerythritol tetrakis(3-mercaptobutanate) , le dipentaerythritol hex-3-mercaptopropionate,

[0188] De préférence, selon ce quatrième mode de réalisation plus particulier, les composés thiolés sont choisis parmi le trimethylolpropane tris(2-mercaptoacetate), le trimethylolpropane tris(3-mercaptopropionate), le pentaerythritol tetrakis(2-mercaptoacetate), le pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate), le pentaerythritol tetrakis(3-mercaptobutanate), le dipentaerythritol hex-3-mercaptopropionate.

[0189] De façon particulièrement préférée, le composé thiolé est le pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate).

[0190] Selon un cinquième mode de réalisation plus particulier, les composés thiolés de formule **(IB)** sont tels que **n** =4 et **W** désigne un radical tetravalent hydrocarboné saturé C_4-C_{20}, de préférence C_8-C_{14}, ramifié interrompu par un ou plusieurs atomes de soufre non adjacents.

[0191] Selon ce cinquième mode de réalisation plus particulier, les composés thiolés peuvent être choisis parmi le tétrakis(2-mercaptoethylthiomethyl) méthane, le bis-(2-mercaptoethylthio-3-mercaptopropane)sulfure.

[0192] Selon un sixième mode de réalisation plus particulier, les composés thiolés de formule **(IB)** est(sont) tel(s) que **n** =2 et **W** désigne un radical divalent cyclique hydrocarboné renfermant éventuellement un ou plusieurs atomes de soufre non adjacents, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles C_1-C_{10} linéaires ou ramifiés.

[0193] Selon ce sixième mode de réalisation plus particulier, les composés thiolés peuvent être choisis parmi le 1,4-cyclohexane dithiol, le 1,4-bis(mercaptomethyl) cyclohexane, le 1,1-cyclohexane dithiol, le 1,2-cyclohexane dithiol, le 1,1-bis(mercaptomethyl)cyclohexane, le 2,5-dimercapto-1,4-dithiane.

[0194] Selon un septième mode de réalisation plus particulier, les composés thiolés de formule **(IB)** sont tels que **n** =3 et **W** désigne un radical cyclique de type isocyanurate substitué.

[0195] Selon ce septième mode de réalisation plus particulier, les composés thiolés peuvent être choisis parmi les polythiols de la classe isocyanurates décrits dans les brevets US 3,676,440 et US20110230585 tel que tris((mercaptopropionyloxy)-ethyl)isocyanurate.

[0196] Selon un huitième mode de réalisation plus particulier, les composés thiolés de formule **(IB)** sont tels que **n** = 2 ou 3 ou 4 et **W** désigne un radical aromatique éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux identiques ou différents de type (C_1 - C_{10})alkyle, (C_1-C_{10})alcoxy, étant entendu que lorsque le radical **W** est substitué, les fonctions thiols peuvent être portées par le/les substituants(s).

[0197] Selon ce huitième mode de réalisation plus particulier, les composés thiolés peuvent être choisis parmi :

le 1,2-dimercaptobenzene, le1,3-dimercaptobenzene,
le 1,4-dimercaptobenzene, le 1,2-bis(mercaptomethyl)benzene,
le 1,3-bis(mercaptomethyl)benzene,
le 1,4-bis(mercaptomethyl)benzene,
le 1,2-bis(2-mercaptoethyl)benzene,
le 1,3-bis(2-mercaptoethyl)benzene,
le 1,4-bis(2-mercaptoethyl)benzene,
le 1,2-bis(2-mercaptoethyleneoxy)benzene,
le 1,3-bis(2-mercaptoethyleneoxy)benzene,
le 1,4-bis(2-mercaptoethyleneoxy)benzene,
le 1,2,3-trimercaptobenzene,
le 1,2,4-trimercaptobenzene,
le 1,3,5-trimercaptobenzene,
le 1,2,3-tris(mercaptomethyl)benzene,
le 1,2,4-tris(mercaptomethyl)benzene,
le 1,3,5-tris(mercaptomethyl)benzene,
le 1,2,3-tris(2-mercaptoethyl)benzene,
le 1,2,4-tris(2-mercaptoethyl)benzene,
le 1,3,5-tris(2-mercaptoethyl)benzene,
le 1,2,3-tris(2-mercaptoethyleneoxy)benzene,
le 1,2,4-tris(2-mercaptoethyleneoxy)benzene,
le 1,3,5-tris(2-mercaptoethyleneoxy)benzene,
le 1,2,3,4-tetramercaptobenzene,
le 1,2,3,5-tetramercaptobenzene,
le 1,2,4,5-tetramercaptobenzene,
le 1,2,3,4-tetrakis(mercaptomethyl)benzene,
le 1,2,3,5-tetrakis(mercaptomethyl)benzene,
le 1,2,4,5-tetrakis(mercaptomethyl)benzene,
le 1,2,3,4-tetrakis(2-mercaptoethyl)benzene,
le 1,2,3,5-tetrakis(2-mercaptoethyl)benzene,
le 1,2,4,5-tetrakis(2-mercaptoethyl)benzene,

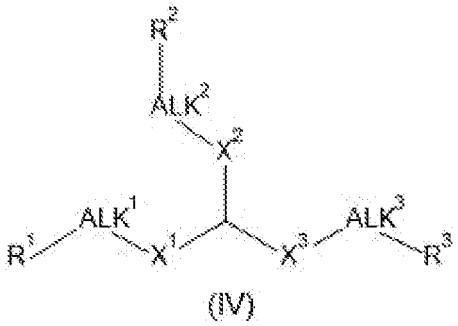
le 1,2,3,4-tetrakis(2-mercaptoethyleneoxy)benzene,
le 1,2,3,5-tetrakis(2-mercaptoethyleneoxy)benzene,
le 1,2,4,5-tetrakis(2-mercaptoethyleneoxy)benzene,
le 2,2'-dimercaptobiphenyl,
le 4,4'-dimercaptobiphenyl,
le 4,4'-dimercaptobibenzyl,
le 2,5-toluenedithiol,
le 3,4-toluenedithiol,
le 1,4-naphthalenedithiol,
le 1,5-naphthalenedithiol,
le 2,6-naphthalenedithiol,
le 2,7-naphthalenedithiol,
le 2,4-dimethylbenzene-1,3-dithiol,
le 4,5-dimethylbenzene-1,3-dithiol,
le 9,10-anthracenedimethanethiol,
le 1,3-bis(2-mercaptoethylthio)benzene,
le 1,4-bis(2-mercaptoethylthio)benzene,
le 1,2-bis(2-mercaptoethylthiomethyl)benzene,
le 1,3-bis(2-mercaptoethylthiomethyl)benzene,
le 1,4-bis(2-mercaptoethylthiomethyl)benzene,
le 1,2,3-tris(2-mercaptoethylthio)benzene,
le 1,2,4-tris(2-mercaptoethylthio)benzene,
le 1,3,5-tris(2-mercaptoethylthio)benzene,
le 1,2,3,4-tetrakis(2-mercaptoethylthio)benzene,
le 1,2,3,5-tetrakis(2-mercaptoethylthio)benzene,
le 1,2,4,5-tetrakis(2-mercaptoethylthio)benzene,
le 3,4-thiophenedithiol.

[0198] Selon ce huitième mode de réalisation plus particulier, les composés thiolés peuvent être choisis parmi le 1,2,3-trimercaptobenzene, le 1,2,4-trimercaptobenzene, le 1,3,5-trimercaptobenzene, le 1,2,3-tris(mercaptomethyl)benzene, le 1,2,4-tris(mercaptomethyl)benzene, le 1,3,5-tris(mercaptomethyl)benzene, le 1,2,3-tris(2-mercaptoethyl)benzene, le 1,2,4-tris(2-mercaptoethyl)benzene, le 1,3,5-tris(2-mercaptoethyl)benzene, le 1,2,3-tris(2-mercaptoethyleneoxy)benzene, le 1,2,4-tris(2-mercaptoethyleneoxy)benzene, le 1,3,5-tris(2-mercaptoethyleneoxy)benzene, le 1,2,3,4-tetramercaptobenzene, le 1,2,3,5-tetramercaptobenzene, le 1,2,4,5-tetramercaptobenzene, le 1,2,3,4-tetrakis(mercaptomethyl) benzene, le 1,2,3,5-tetrakis(mercaptomethyl) benzene, le 1,2,4,5-tetrakis(mercaptomethyl) benzene, le

1,2,3,4-tetrakis(2-mercaptoethyl) benzene, le 1,2,3,5-tetrakis(2-mercaptoethyl) benzene, le 1,2,4,5-tetrakis(2-mercaptoethyl) benzene, le 1,2,3,4-tetrakis(2-mercaptoethyleneoxy) benzene, le 1,2,3,5-tetrakis(2-mercaptoethyleneoxy) benzene, le 1,2,4,5-tetrakis(2-mercaptoethyleneoxy) benzene, le 1,2,3-tris(2-mercaptoethylthio)benzene, le 1,2,4-tris(2-mercaptoethylthio) benzene, le 1,3,5-tris(2-mercaptoethylthio) benzene,le 1,2,3,4-tetrakis(2-mercaptoethylthio) benzene, le 1,2,3,5-tetrakis(2-mercaptoethylthio) benzene, le 1,2,4,5-tetrakis(2-mercaptoethylthio) benzene,le 3,4-thiophenedithiol.

[0199] Selon un neuvième mode de réalisation plus particulier, les composés thiolés de formule **(IB)** sont tels que **n** = 2 ou 3 ou 4 et **W** désigne un triglycéride d'acide gras ou une huile végétale, éventuellement substitués, étant entendu que lorsque le radical **W** est substitué, les fonctions thiols peuvent être portées par le/les substituants(s).

[0200] Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, les composés thiolés sont choisis parmi les dérivés de triglycérides d'acides gras thiolés, tels que ceux de formule **(IV)** ci-après :



(IV)

Formule **(IV)** dans laquelle :

R^1, **R^2** et **R^3**, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe thiol ;

ALK^1, **ALK^2**, et **ALK^3**, identiques ou différents, représentent un groupe (C_1-C_{30})alkylène éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes thiol ;

X^1, **X^2** et **X^3**, identiques ou différents, de préférence identiques, représentent un groupe -C(Y)-Y'- ou -Y'-C(Y)- avec **Y** et **Y'**, identiques ou différents, de préférence identiques, représentent un hétéroatome tel que O, S, et N de préférence O.

[0201] De préférence les composés de formule **(IV)** sont tels que :

R^1, **R^2** et **R^3**, représentent un atome d'hydrogène ;

ALK^1 représente un groupe (C_{10}-C_{24})alkylène, particulièrement (C_{14}-C_{20})alkylène, de préférence linaire ;

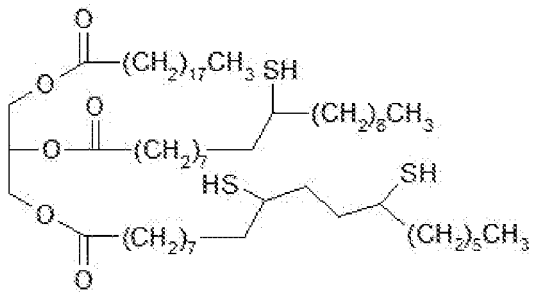
ALK^2 représente un représente un groupe (C_{10}-C_{24})alkylène, particulièrement (C_{14}-C_{20})alkylène, de préférence linaire, substitué par un ou plusieurs groupes thiols ;

ALK^3 représente un groupe (C_{10}-C_{24})alkylène, particulièrement (C_{14}-C_{20})alkylène, de

préférence linaire, substitué par un ou plusieurs groupes thiols, de préférence deux groupes thiols ;

X^1, X^2 et X^3 identiques, représentent un groupe -C(O)-O- ou -O-C(O)- ;

[0202] Plus préférentiellement les dérivés de triglycérides d'acides gras thiolés sont ceux de formule **(IV')** suivante :



(IV')

[0203] Selon cet autre mode de réalisation particulier, les composés thiolés peuvent être choisis parmi: les triglycérides d'acides gras ou les huiles végétales modifiées par des groupes thiols par réaction chimique comme par exemple les huiles de soja thiolées et les huiles de sojahydroxylées et thiolées notamment les produits polymercaptan® de la société Chevron Phillips tel que le polymercaptan 358 (mercaptanised soybean oil) et le polymercaptan 407 (mercapto hydroxy soybean oil)

[0204] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les composés thiolés, sont choisis parmi les composés polythiolés ayant plusieurs groupes thiol, et ayant un poids moléculaire moyen en poids allant de 500 à 1 000 000, de préférence allant de 500 à 500 000, et préférentiellement allant de 500 à 100 000.

[0205] Selon cette variante, on préférera les composés de formule **(IB)** pour lesquels **n** désigne un entier supérieur ou égal à 3, de préférence allant de 3 à 10 et plus préférentiellement allant de 3 à 5.

[0206] De préférence, selon cette variante, les composés thiolés sont choisis parmi les composés du second mode de réalisation plus particulier ; ou parmi les composés du troisième mode de réalisation plus particulier ; ou parmi les composés du quatrième mode de réalisation plus particulier comme en particulier le trimethylolpropane tris(2-mercaptoacetate), le trimethylolpropane tris(3-mercaptopropionate), le pentaerythritol tetrakis(2-mercaptoacetate), le pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate), le pentaerythritol tetrakis(3-mercaptobutanate), le dipentaerythritol hex-3-mercaptopropionate ; ou parmi les composés du cinquième mode de réalisation plus particulier ; ou parmi les composés du septième mode de réalisation plus particulier comme en particulier le tris((mercaptopropionyloxy)-ethyl)isocyanurate.

[0207] De façon particulièrement préférée, selon cette variante, les composés thiolés désignent le trimethylolpropane tris(2-mercaptoacetate), le trimethylolpropane

tris(3-mercaptopropionate), le pentaerythritol tetrakis(2-mercaptoacetate), le pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate), le pentaerythritol tetrakis(3-mercaptobutanate), le dipentaerythritol hex-3-mercaptopropionate, le tris((mercaptopropionyloxy)-ethyl)isocyanurate.

Composés thiolés polymériques

[0208] Selon un mode de réalisation de l'invention, les composés thiolés sont polymériques. Les composés thiolés polymériques de l'invention peuvent être des homopolymères, copolymères, étoile, combe, brosse et dendritiques à motifs thiols. Les polymères peuvent être d'origine naturelle tels que les polysaccharides, les polypeptides, ou synthétique tels que les acryliques, les polyesters. Les motifs thiols peuvent être présents en tant que groupements terminaux ou pendants.

[0209] Les composés thiolés polymériques sont de préférence organiques ou siliconés, plus préférentiellement de formule **(VB)** :



(VB)

Formule **(VB)** dans laquelle :

q représente un nombre entier supérieur ou égal à 2 ;

POLY désigne un radical polymérique de préférence carboné ou siliconé ;

POLY étant éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes choisis parmi O, S, N, Si, C(X), et leurs associations telles que –O-, –O-C(X)-, -N(R)-C(X)-, -Si(R_c)(R_d)-O- avec R représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C_1-C_6)alkyle tel que méthyle ; et/ou

POLY étant éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène, ou un groupe choisi parmi $R_a(R_b)N$-, -$(X')_a$-C(X)-$(X'')_b$-R_a,

- **X**, **X'** et **X''**, identiques ou différents, représentent un atome d'oxygène, de soufre, ou un groupe $N(R_b)$;

- **a** et **b** valant 0 ou 1, de préférence la somme **a** + **b** vaut 1 ;

- $\mathbf{R_a}$ et $\mathbf{R_b}$, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, ou un groupe (C_1-C_{10})alkyle, ou aryl(C_1-C_4)alkyle tel que benzyle, de préférence $\mathbf{R_a}$ et $\mathbf{R_b}$ représentent un atome d'hydrogène ; et

- $\mathbf{R_c}$ et $\mathbf{R_d}$, identiques ou différents, représentent un groupe (C_1-C_{10})alkyle, aryl(C_1-C_4)alkyle ou (C_1-C_{10})alkoxy.

[0210] Les modes de préparation des polymères thiolés suivants l'invention sont connus de l'homme de l'art, plusieurs modes sont rapportés ci-après de façon non limitative.

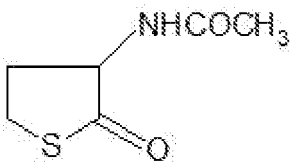
[0211] Les polymères thiolés suivants l'invention peuvent être obtenus par polymérisation, polycondensation de motifs monomères à fonctions thiols ou thiols protégés, éventuellement en co-polymérisation ou co-polycondensation de motifs monomères dépourvus de fonctions thiols ou thiols protégés.

[0212] Alternativement, les polymères thiolés suivant l'invention peuvent être obtenus par additions de sulfure d'hydrogène, de ses sels tels que l'hydrogénosulfure de sodium ou le sulfure de potassium ou encore un groupement apte à former une liaison carbone-soufre tel que les dérivés de thiourées, le thiosulfate, sur un polymère comportant au moins une double liaison.

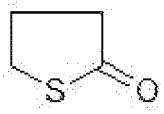
[0213] Les polymères thiolés suivant l'invention peuvent aussi être obtenus par substitution nucléophile d'un groupement partant présent sur une chaîne de polymère (par exemple halogène tel que le chlore, le brome, un ester sulfonique tel que mésylate ou tosyltate) par un composé comportant au moins un atome de soufre tel que ceux précités

[0214] Les polymères thiolés suivant l'invention peuvent aussi être obtenus par réaction de polymères comportant des groupements nucléophiles tels que des amines sur des composés électrophiles comportant un atome de soufre tels que l'acide 2-oxo-4-thiazolidine carboxylique également connu sous le nom de procystéine :

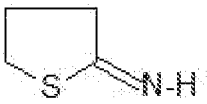
[0215] - la N-acétyl homocystéine-thiolactone :



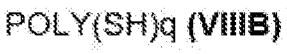
- la γ-thiobutyrolactone :



- l'imino thiolane :



[0216] Selon un mode de réalisation de l'invention, les composés thiolés polymériques sont de formule **(VIIIB)** :



Formule **(VIIIB)** dans laquelle :

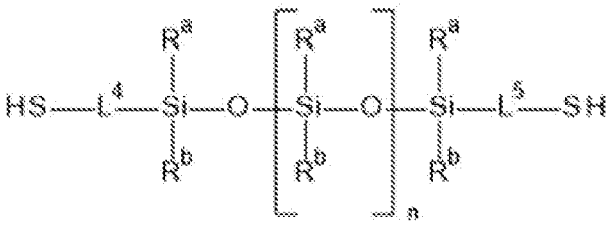
q désigne un entier supérieur ou égal à 2, et

POLY désigne un radical polymérique carboné et/ou siliconé, de préférence siliconé, **POLY** pouvant en outre renfermer un ou plusieurs hétéroatomes tels que O, N, S, et/ou une ou plusieurs fonctions choisies parmi les fonctions, (thio)esters, (thio)cétones, (thio)amides, (thio)urées, (thio)carbamates, et/ou être substitué par un ou plusieurs groupements (C_1-C_{10})alkyle, linéaires ou ramifiés, (C_1-C_{10})alcoxy, linéaires ou ramifiés, étant entendu que lorsque **POLY** est substitué, les fonctions thiols peuvent

être portées par le/les substituant(s).

[0217] Le poids moléculaire moyen en poids molaire des composés polymère polythiols, tels que ceux de formule **(VIIIB)**, va généralement de 500 à 400000, de préférence de 500 à 150000.

[0218] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le ou composé(s) thiolé(s) polymérique(s) est(sont) choisi(s) parmi les polyorganosiloxanes de formule **(VIIIB')** :



(VIIIB')

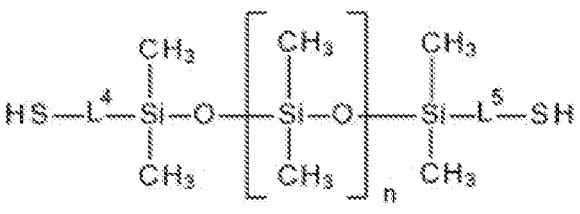
Formule **(VIIIB')** dans laquelle :

R^a et **R^b**, identiques ou différents, de préférence identiques, représentent un groupe (C_1-C_4)alkyle tel que méthyle, (C_1-C_4)alkoxy tel que méthoxy, aryle tel que phényle, aryloxy tel que phénoxy, aryl(C_1-C_4)alkyle tel que benzyle, ou aryl(C_1-C_4)alkoxy tel que benzoxy, de préférence (C_1-C_4)alkyle tel que méthyle,

n représente un entier supérieur ou égal à 1 et plus particulièrement la valeur de **n** est telle que le poids moléculaire moyen en poids de la silicone va de 500 à 55 000 ; particulièrement n est un entier allant de 1 à 100, de préférence allant de 5 à 50, et préférentiellement compris allant de 10 à 30, et

L^4 et **L^5**, identiques ou différents, représentent une liaison covalente, ou une chaîne hydrocarbonée comprenant de 1 à 100 atomes de carbone, saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée, éventuellement cyclique, éventuellement interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes tels que oxygène, soufre ou azote, en particulier oxygène, de préférence **L^4** et **L^5**, identiques ou différents, représentent une liaison covalente ou un groupe (C_1-C_6)alkylène, (C_1-C_6)alkylène-oxy, oxy-(C_1-C_6)alkylène, (C_1-C_6)alkylène-oxy(C_1-C_6)alkylène, (C_1-C_6)alkylène-oxy(C_1-C_6)alkylènoxy ou oxy(C_1-C_6)alkylène-oxy(C_1-C_6)alkylène, de préférence un groupe (C_1-C_6)alkylène, (C_1-C_6)alkylène-oxy, oxy-(C_1-C_6)alkylène, ou (C_1-C_6)alkylène-oxy(C_1-C_6)alkylène.

[0219] Préférentiellement, les polydiméthylsiloxane thiols sont choisis parmi ceux de formule **(VIIIB'')** :

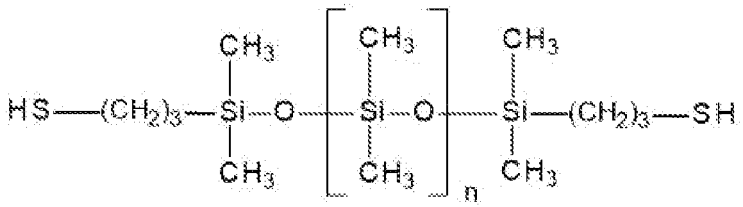


(VIIIB'')

Formule **(VIIIB'')** dans laquelle :

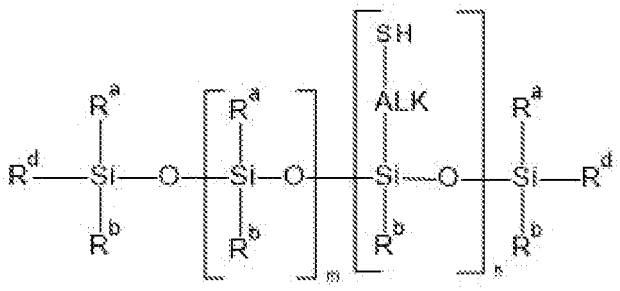
L^4 et **L^5** représentent une chaîne hydrocarbonée comprenant de 1 à 100 atomes de carbone, saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée, éventuellement cyclique, éventuellement interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes tels que oxygène, soufre ou azote en particulier oxygène, de préférence **L^4** et **L^5** représentent un groupe (C_1-C_6)alkylène, (C_1-C_6)alkylène-oxy, oxy-(C_1-C_6)alkylène, ou (C_1-C_6)alkylène-oxy(C_1-C_6)alkylène, plus préférentiellement un groupe divalent choisi parmi –R_2–, –O–R_2–, –R_2–O–, –R_2–O–R_2–, de préférence –R_2–O–R_2–, avec **R_2** représentant un groupe (C_2-C_6)alkylène linéaire ou ramifié, de préférence linéaire, tel que éthylène ou n-propylène ; **n** représente un entier allant de 1 à 100, de préférence allant de 5 à 50, et préférentiellement allant de 10 à 30.

[0220] A titre de poly(C_1-C_4)alkylsiloxanes thiolés, on peut citer les mercaptosiloxane ou siloxanes thiolés, dans lequel les fonctions thiols se situent en bouts de chaîne, commercialisé par la société SHIN-ETSU sous la référence X-22-167B et le mercaptosiloxane, dans lequel les fonctions mercapto sont pendantes, commercialisé par la société SHIN-ETSU sous la référence KF-2001, ou les polydimethylsiloxane dans lesquels les fonctions thiols se situent en bouts de chaîne commercialisés par la société Gelest sous le nom DMS – SM 21, de formule **(VIII''')** :



(VIII''')

[0221] De préférence, les composés thiolés polymériques sont choisis parmi ceux de formule **(IX)** :



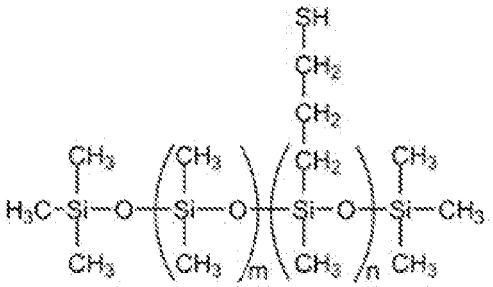
(IX)

Formule **(IX)** dans laquelle :

R^a, **R^b**, et **R^d**, identiques ou différents, de préférence identiques, représentent un groupe (C_1-C_6)alkyle éventuellement substitué par un groupe hydroxy, ou amino, de préférence (C_1-C_4)alkyle tel que méthyle, (C_1-C_4)alkoxy tel que méthoxy, aryle tel que

phényle, aryloxy tel que phénoxy, aryl(C_1-C_4)alkyle tel que benzyle, ou aryl(C_1-C_4)alkoxy tel que benzoxy, de préférence (C_1-C_4)alkyle tel que méthyle,
R^d peut également représenter un groupe (C_1-C_6)alkyle substitué par un groupe (C_1-C_4)alkylamino ou amino, ou thiol, préférence (C_1-C_4)alkyle tel que méthyle ;
ALK représente une chaîne hydrocarbonée comprenant de 1 à 100 atomes de carbone, saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée, éventuellement cyclique, éventuellement interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes tels que oxygène, soufre ou azote (en particulier O), un groupe (thio)carbonyle C(X) avec X représentant O, ou S, ou leurs associations telles que –O–, –O-C(O)– ou –C(O)-O–, de préférence **ALK** représente un groupe (C_1-C_6)alkylène, plus préférentiellement (C_1-C_4)alkylène tel que propylène ; **n** et **m**, identiques ou différents, représentant un entier supérieur à 2 et plus particulièrement les valeurs de **m** et **n** sont telles que le poids moléculaire moyen en poids de la silicone va de 1000 à 55 000 ;

[0222] Préférentiellement les polydi(C_1-C_4)alkylsiloxanes de formule **(IX)** sont de formule **(IX')** suivante :



(IX')

Formule **(IX')**, dans laquelle les valeurs de **n** et **m** sont telles que le poids moléculaire moyen en poids de la silicone va de 1000 à 55 000. Comme exemples de silicone **(IX')** on peut citer celles vendues chez Genesee GP-367 et autres Polymeres. Les silicones polythiols sont notamment des polydiméthylsiloxane comportant au moins deux groupements thiols tels que par exemple les produits SMS-022, SMS 042 et SMS 992 vendus par la société Gelest In https://www.gpcsilicones.com/products/silicone-fluids/mercapto-functional,https://www.shinetsusilicone-global.com/products/type/oil/detail/search/deg07.shtml, et 1053_Reactive Silicones_Silanes/Silicones – Gelest.

[0223] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les composés thiolés sont choisis parmi les composés polymère de type polymères hyperbranchés et dendrimères.

[0224] Les "polymères hyperbranchés" sont des constructions moléculaires ayant une structure ramifiée, en général autour d'un cœur. Leur structure est en règle générale exempte de symétrie. En effet, les unités de base ou monomères ayant servi à la

construction du polymère hyperbranché peuvent être de natures différentes et leur répartition est irrégulière. Les branches du polymère peuvent être de natures et de longueurs différentes. Le nombre d'unités de base, ou monomères, peut être différent suivant les différentes ramifications. Tout en étant asymétriques, les polymères hyperbranchés peuvent posséder une structure extrêmement ramifiée, autour d'un cœur ; des couches ou générations successives de ramifications ; une couche de chaînes terminales.

[0225] Les polymères hyperbranchés sont généralement issus de la polycondensation d'un ou plusieurs monomères ABx, A et B étant des groupements réactifs susceptibles de réagir ensemble, x étant un entier supérieur ou égal à 2, mais d'autres procédés de préparation peuvent être envisagés.

[0226] Les polymères hyperbranchés se caractérisent par leur degré de polymérisation DP = 1-b, b étant le pourcentage de fonctions, non terminales, de B qui n'ont pas réagi avec un groupement A.

[0227] La condensation étant non systématique, au contraire de la synthèse de dendrimères (voir infra), le degré de polymérisation est inférieur à 100%. On peut faire réagir un groupement terminal T sur le polymère hyperbranché pour obtenir une fonction particulière en extrémité de chaînes.

[0228] Plusieurs polymères hyperbranchés peuvent être associés entre eux, par une liaison covalente ou un autre type de liaison, par l'intermédiaire de leurs groupes terminaux. De tels polymères, dits pontés, entrent dans la définition des polymères hyperbranchés selon la présente invention.

[0229] De nombreux polymères hyperbranchés et dendrimères ont déjà été décrits. On peut se reporter par exemple à : D. A. Tomalia et al, *Angew. Chem. Int. Engl.*29 138-175 (1990) ; N. Ardoin et D. Astruc, *Bull. Soc. Chim. Fr.*132, 875-909 (1995); B. I. Voit, *Acta Polymer,*46, 87-99 (1995).

[0230] De tels polymères sont décrits en particulier dans B.I. Voit, *Acta Polymer.,*46, 87-99 (1995) ; EP-682059 ; WO-9614346 ; WO-9614345 ; WO-9612754. Plusieurs polymères hyperbranchés peuvent être associés entre eux, par une liaison covalente ou un autre type de liaison, par l'intermédiaire de leurs groupes terminaux.

[0231] De tels polymères dits pontés ou « bridged » entrent dans la définition des polymères hyperbranchés selon la présente invention.

[0232] Les "dendrimères" sont des macromolécules constituées de monomères qui s'associent suivant un processus arborescent autour d'un cœur central plurifonctionnel.

[0233] Les dendrimères présentent donc une structure fractale (ou molécule fractale), constituée d'un cœur, un nombre déterminé de génération de branches (ou fuseaux), de cavités internes provenant desdites ramifications de la molécule, et de fonctions terminales.

[0234] Les dendrimères sont structurellement des polymères et oligomères hautement ramifiés ayant une structure chimique bien définie.

[0235] Des dendrimères peuvent se présenter sous la forme d'un ensemble de molécules de même génération, ensembles dits monodisperses ; ils peuvent également se présenter sous la forme d'ensembles de générations différentes, dits polydisperses. La définition des dendrimères selon la présente invention inclut des ensembles monodisperses aussi bien que polydisperses de dendrimères.

[0236] Les générations de branches sont constituées d'unités structurelles, qui sont identiques pour une même génération de branches et qui peuvent être identiques ou différentes pour des générations de branches différentes. L'ensemble des points de jonction des branches de même génération sont situés à une égale distance du coeur correspond à une génération.

[0237] Les générations de branches s'étendent radialement en une progression géométrique à partir du cœur. Les groupes terminaux d'un dendrimère de la $N^{ième}$ génération sont les groupes fonctionnels terminaux des branches de la $N^{ième}$ génération ou appelé génération terminale.

[0238] La définition des dendrimères donnée supra inclut des molécules à ramifications symétriques ; elle inclut également des molécules à ramification non symétrique, comme par exemple les dendrimères dont les branches sont des groupements lysine, dans lesquels le branchement d'une génération de fuseaux sur la précédente se fait sur les amines α et ε de la lysine, ce qui conduit à une différence dans la longueur des fuseaux des différentes ramifications.

[0239] Les dendrimères sont également appelés polymères denses en étoiles, ou "dense star polymer", les polymères éclatés en étoile, ou "starburst polymer", les dendrimères en baguette, ou "rod-shaped dendrimer", sont inclus dans la présente définition des dendrimères. Les molécules dénommées arborols et molécules en cascade entrent également dans la définition des dendrimères selon la présente invention.

[0240] Par ailleurs, plusieurs dendrimères peuvent être associés entre eux, par une liaison covalente ou un autre type de liaison, par l'intermédiaire de leurs groupes terminaux pour donner des entités connues sous le nom de "dendrimères pontés", "agrégats de dendrimères" ou "bridged dendrimer". De telles entités sont incluses dans la définition des dendrimères selon la présente invention.

[0241] Des dendrimères peuvent se présenter sous la forme d'un ensemble de molécules de même génération, ensembles dits monodisperses ; ils peuvent également se présenter sous la forme d'ensembles de générations différentes, dits polydisperses. La définition des dendrimères selon la présente invention inclut des ensembles monodisperses aussi bien que polydisperses de dendrimères.

[0242] Selon un mode de réalisation, les composés thiolés polymériques sont de formule

(II'B) :

POL(SH)n **(II'B)**

Formule **(II'B)** dans laquelle **n** désigne un entier supérieur ou égal à 5, de préférence allant de 5 à 5000, plus préférentiellement allant de 5 à 1000 ;
et **POL** désigne un radical polymérique multivalent (au moins pentavalent) carboné ou silicone, **POL** pouvant en outre renfermer un ou plusieurs hétéroatomes tels que O, N, S, et/ou une ou plusieurs fonctions choisies parmi les fonctions esters, cétones, amides, urées, carbamates, et/ou être substitué par un ou plusieurs groupements alkyles C_1-C_{10} linéaires ou ramifiés, alcoxy C_1-C_{10} linéaires ou ramifiés, étant entendu que lorsque **POL** est substitué, les fonctions thiols peuvent être portées par le/les substituant(s).

[0243] La masse molaire des composés de formule **(II'B)** va généralement de 500 à 400000, de préférence de 500 à 150000.

[0244] **POL** peut désigner un radical multivalent de type homopolymère ou copolymère ;

[0245] **POL** peut désigner un radical polymérique de type étoile, peigne, brosse ou dendritique. Le radical **POL** peut être d'origine naturelle (tel que les polysaccharides, peptides) ou synthétique (tel que les polymères acryliques, polyesters, polyglycols).

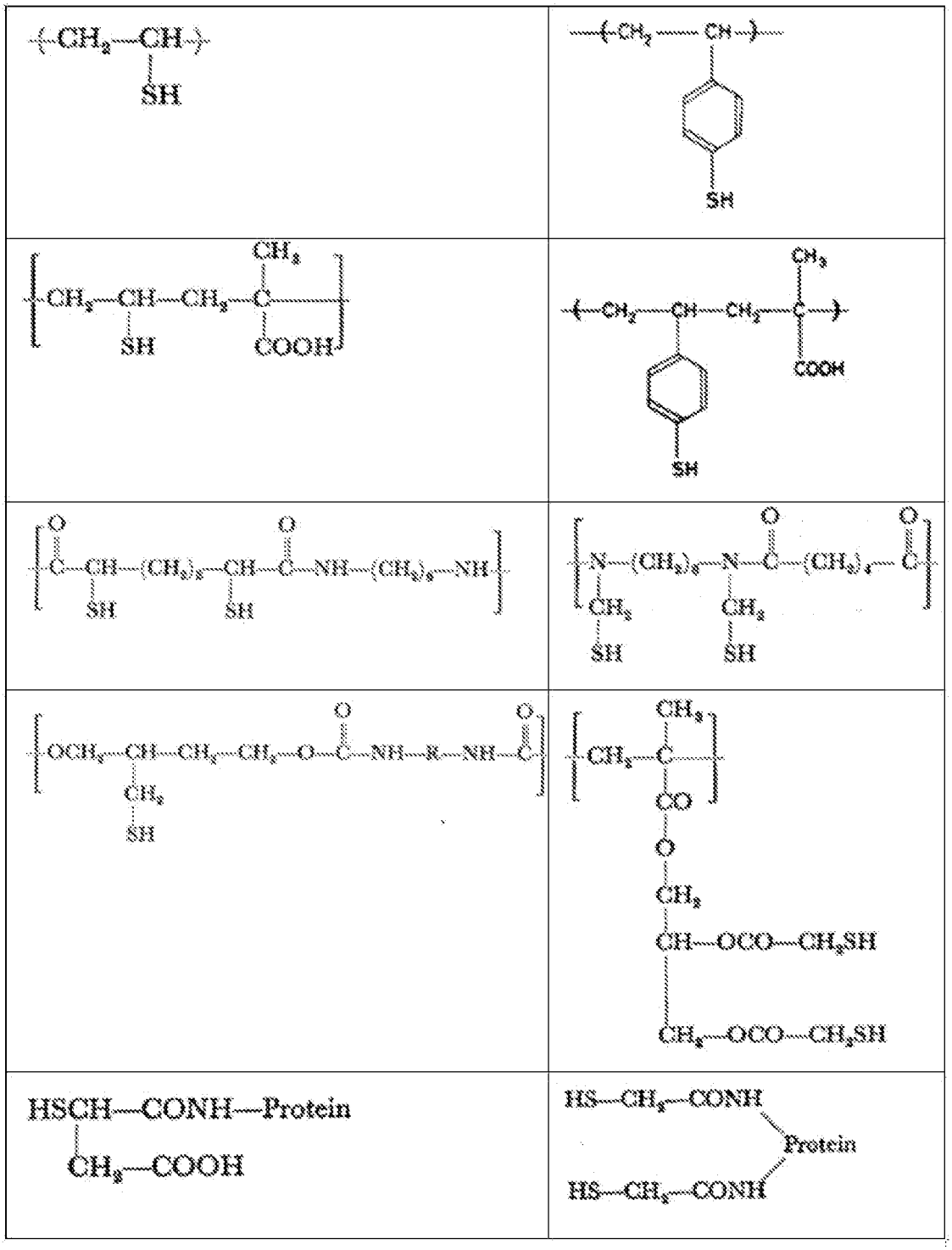
[0246] Les fonctions thiols (-SH) peuvent être des groupements terminaux et/ou pendants.

[0247] Selon un premier mode de réalisation, les composés thiolés polymériques de formule **(II'B)** sont tels que **POL** désigne un radical polymérique hydrocarboné.

[0248] On peut citer comme exemple les polymères décrits dans les articles suivants: Polymers containing groups of biological activity, CG Overberger et al, Polytechnic Institute of Brooklyn, http://pac.iupac.org/publications/pac/pdf/1962/pdf/0402x0521.pdf et Mercaptan-containing polymers, Advances in Polymer Science Volume 15, 1974, pp 61-90.

[0249] En particulier, on peut citer les composés thiolés polymériques de formule **(II'B)** tels que poly(vinylmercaptan), poly(4-mercaptostyrene), poly(vinylbenzylmercaptan), poly(4-mercaptostyrene)-co-poly(methylmethacrylate), ainsi que les polymères contenant les fonctions amides dans le polymère tels que le poly(hexamethylene adipamide thiolé) .

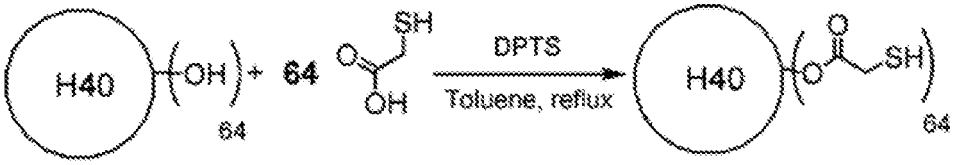
[0250] Les composés thiolés polymériques de formule **(II'B)** désignent également les protéines et peptides avec des motifs thiols comme par exemple les structures représentées dans le tableau suivant :



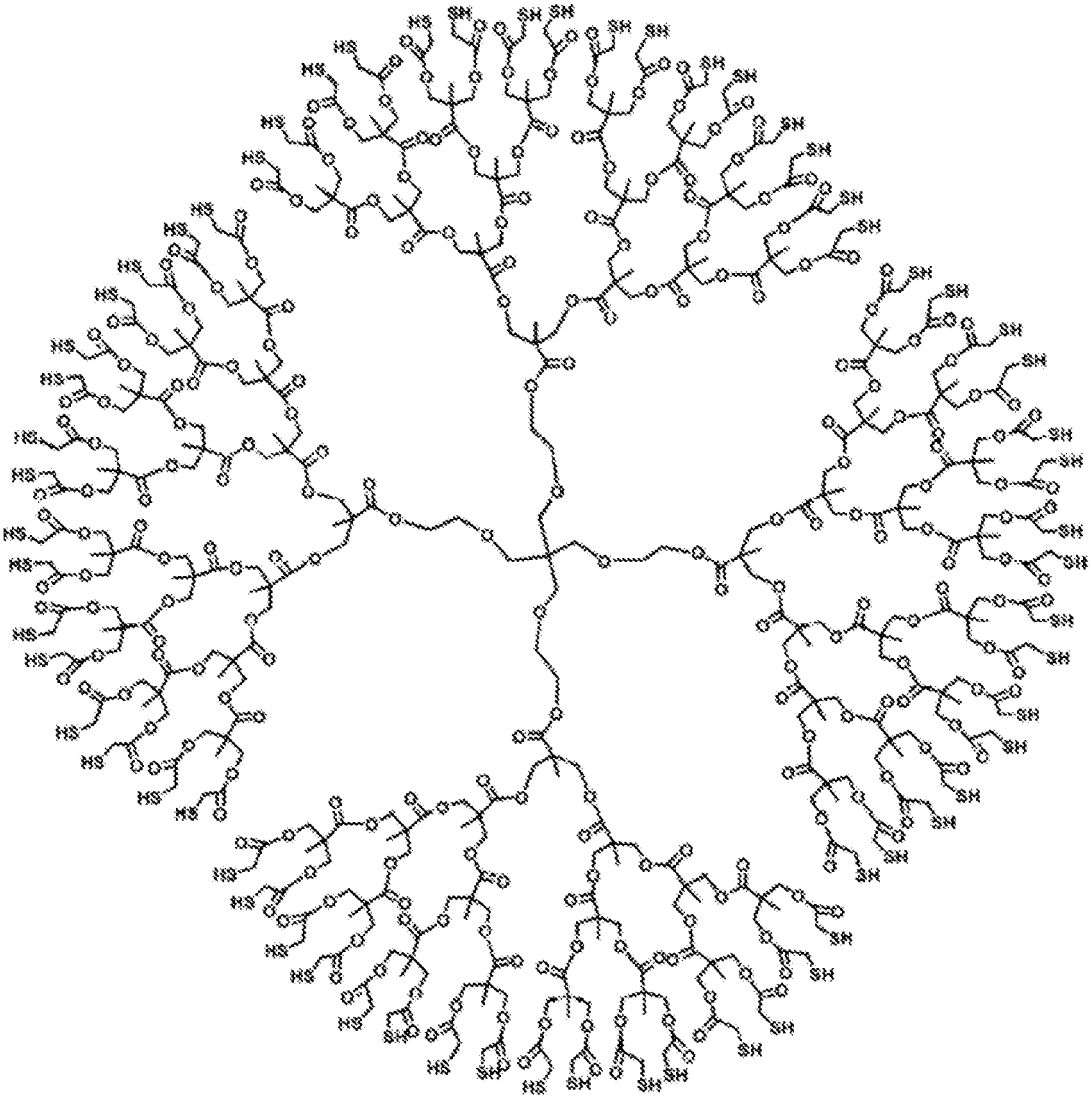
Les composés thiolés polymériques de formule **(II'B)** désignent également les composés de formule **(II'B)** tels que **POL** désigne un radical dit dendrimère, polymère ramifié ou hyper ramifiés et les groupements thiols sont terminaux. On peut citer comme exemples les polymères décrits dans l'article Progress in Organic Coatings, Volume 63, Issue 1, July 2008, Pages 100–109.

[0251] Comme exemple de synthèse de tels polymères on peut citer la synthèse décrite dans cet article où le polymère Boltorn H40 est transformé en polymère thiolé de formule

(II'B) selon le schéma ci-dessous :



[0252] La structure du polymère thiolé **(II'B)** obtenu est donnée ci-dessous :



[0253] Les composés thiolés polymériques de formule **(II'B)** peuvent également désigner un polymère hyperbranché ou dendritique modifié par des fonctions thiols tels que décrit dans la demande FR 2761691.

[0254] A titre d'exemple de polymères hyperbranchés et dendrimères comportant des groupements fonctionnels thiols, on peut citer les polymères hyperbranchés et les dendrimères comportant des groupements fonctionnels de formule **(X)** suivante :

HS-A-C(Y)-X-

(X)

Formule **(X)** dans laquelle :

Y représente un atome d'oxygène, de soufre, ou un groupement NR',

X représente i) un atome d'oxygène ou ii) un groupement –N(R')- dans lequel R' est choisi parmi a) un atome d'hydrogène, b) un groupe alkyle en C_1-C_6, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, c) un groupe mono- ou poly-hydroxyalkyle en C_1-C_6, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, d) un groupe aminoalkyle en C_1-C_6 ou un groupe polyalkylèneimine ; de préférence X représente -N(R')- avec R' représente un atome d'hydrogène ou un groupe (C_1-C_4)alkyle tel que méthyle ; et

A représente un groupe (C_1-C_{12})alkylène, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé; ce groupe étant éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes tel que O, S, N et/ou éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi amino (-NH_2), acylamino (-N(H)-C(O)-R) ou aminoacyle (RN(H)-C(O)-) dans lequel R représente un groupement alkyle en C_1-C_{10} linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, carboxy (-C(O)OH), ester (-C(O)-OR) dans lequel R représente un groupement alkyle en C_1-C_{10} linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé.

[0255] De préférence, les composés thiolés polymériques selon l'invention sont choisis parmi les polymères hyperbranchés, et notamment la polyéthylèneimine, comportant au moins un groupement choisi parmi les groupements de formule **(X)** tels que définis précédemment.

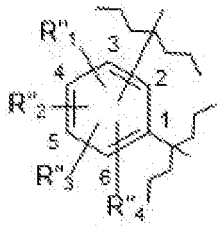
[0256] De préférence, **Y** représente l'atome d'oxygène. De préférence, les hétéroatomes sont choisis parmi l'oxygène ou l'azote (O et N).

[0257] De préférence, **A** est un groupement méthylène, éthylène, propylène, méthyl-propylène, éthylpropylène, tétraméthylène, pentaméthylène, hexaméthylène, et phénylène.

[0258] Avantageusement, **A** représente un radical répondant à l'une des formules **(a)** à **(d)** suivantes :

(a) -CHR'1-CHR'2-CHR'3-

(b) -CHR'1-CHR'2-CHR'3- CHR'4-

(c) 

(d) -(CHR'''1)x-(CHR'''2)-CH(CO_2H)-NH-

Formules **(a)**, **(b)**, **(c)**, et **(d)** dans lesquelles :

R^1, **R^2**, **R^3**, **R'1**, **R'2**, **R'3** et **R'4**, **R'''1**, **R'''2**, identiques ou différents représentent : l'atome d'hydrogène; un groupe alkyle en C_1-C_6, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé

ou insaturé; un groupe amino ($-NH_2$); un groupe acide carboxylique (-COOH); un groupe alkylamino en C_1-C_{10}; un groupe acylamino en C_1-C_{10} ;

R''^{1}, **R''^{2}**, **R''^{3}** et **R''^{4}**, identiques ou différents, représentent l'atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé; les flèches indiquant les positions des substitutions; et

k est un entier, préférentiellement 0 ou 1 ;

 représente le point d'attache avec le reste de la molécule sur le groupe phénylène en position 1-2, ou 1-3, ou 1-4; étant entendu que les radicaux **R''$_1$**, **R''$_2$**, et **R''$_3$** et **R''$_4$** se trouvent alors positionnés sur les atomes de carbone 3, 4, 5, 6, ou 2, 4, 5 ou 6 ou 2, 3, 5, 6 respectivement.

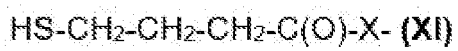
[0259] Suivant un mode préféré de l'invention, les composés thiolés polymériques sont les polymères hyperbranchés et les dendrimères comportant des groupements fonctionnels de formule **(X)** tels que **A** est choisi parmi :

$-CH_2-CH(CO_2H)-NH-$ et **Y** représente un atome d'oxygène ;

$-(CH_2)_2-(CH_3CONH)CH-$ et **Y** représente un atome d'oxygène ;

$-(CH_2)_3-$ et **Y** représente un atome d'oxygène ou un groupement NH.

[0260] De façon particulière, **A** est le groupe propylène $-CH_2-CH_2-CH_2-$, et **Y** représente un atome d'oxygène, le composé selon l'invention répondant alors à la formule **(XI)** suivante :

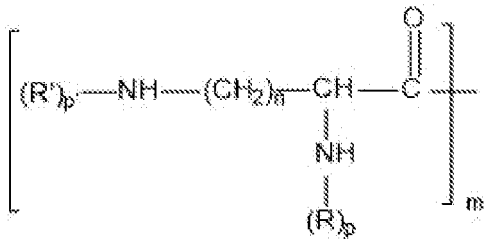


Formule **(XI)** dans laquelle **X** est tel que défini précédemment, de préférence **X** représente -N(R')- avec **R'** représente un atome d'hydrogène ou un groupe (C_1-C_4)alkyle tel que méthyle.

[0261] Préférentiellement, selon l'invention, **X** de la formule **(X)** et **(XI)** est choisi parmi l'atome d'oxygène et un groupement NH.

[0262] Suivant l'un des modes préférés de l'invention, les polymères thiolés sont tels que décrits dans le document FR 2 853 533, il s'agit de poly N-α- et N-ε- lysine et ornithine de formule I, à fonction thiol, qui peuvent être obtenues à partir de poly N-α- et N-ε- lysine et ornithine par réaction avec une thiolactone telle que, par exemple la thiobutyrolactone (dihydrothiophèn-2(3H)-one).

[0263] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention les polymères hyperbranchés et les dendrimères utiles à l'invention comportent des groupements fonctionnels répondant à la formule **(XII)** :



(XII)

Formule **(XII)** dans laquelle:

p différent de **p'** et **p**, **p'** valent 0 ou 1 ;

n vaut 3 ou 4 ;

si **p'** vaut 0, alors le NH voisin est engagé dans une polymérisation N-ε;

si **p** vaut 0, alors le NH voisin est engagé dans une polymérisation N-α ;

si **p** ou **p'** vaut 1, alors **R** ou **R'** représente -B-SH, avec **B** représentant une chaîne hydrocarbonée en C_1-C_{30}, saturée ou non, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes, seuls ou en combinaisons, tels que : -N(R^1)-, -O-, -S(O)$_r$-, -C(O)-, -C(S)-, -C(NR^1)-, avec **r** valant 0, 1 ou 2, ou/et par un ou plusieurs aryle, hétéroaryle, cycloalkyle ou hétérocycloalkyle à 5, 6 ou 7 chaînons et pouvant être substituée par un ou plusieurs atome d'halogène ou groupements : hydroxy, amino, carboxy, (di)(C_1-C_8)alkylamino, (C_1-C_8)acylamino, (C_1-C_8)acyloxy, (C_1-C_8)alkyloxycarbonylamino, (C_1-C_8)alkylamino-carbonyloxy, (C_1-C_8)alkyl amino-carbonyle ;

sachant que **R** ou **R'** peuvent, en partie seulement, également représenter un atome d'hydrogène,

et/ou –C(NH)- et ses sels

et/ou –C(NH)-N(H)-C(NH)-NH_2 et ses sels

$\mathbf{R_1}$ représente un atome d'hydrogène ou un groupement (C_1-C_8)alkyle, (C_1-C_8)acyle, (C_1-C_8)alkyloxycarbonyle, (C_1-C_8)alkyl amino-carbonyle, halogéno ;

B peut également représenter un groupement aryle, hétéroaryle, cycloalkyle, ou hétérocycloalkyle à 5, 6 ou 7 chaînons, éventuellement substitués ;

m représente un entier allant de 3 à 10000.

[0264] De préférence, le taux de greffage de fonction thiol sera supérieur ou égal à 1%.

[0265] Avantageusement, les poly N-α- et N-ε- lysine et ornithine répondant à la formule **(XII)** présentent: 5<m<1000.

[0266] Le "taux théorique de greffage de fonction thiol" représente le pourcentage théorique en unité lysine ou ornithine porteuse de la fonction thiol dans le composé de formule **(XII)**.

[0267] A titre d'exemple de polymères hyperbranchés on peut citer tout particulièrement les polyéthylèneimines thiolés hyperbranchés, tels que ceux décrits dans la demande

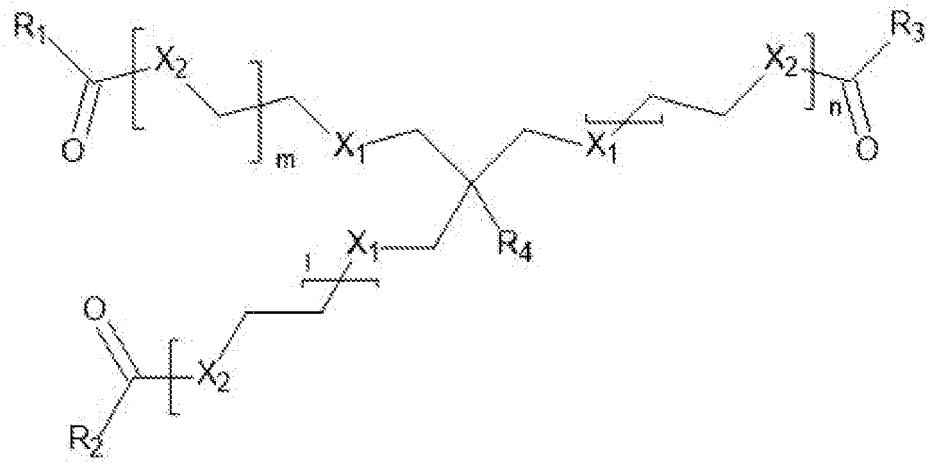
EP103759 de masse molaire moléculaire allant de 30.10^4 à 50.10^4.

[0268] Ces polymères sont préparés selon les méthodes classiques de l'homme du métier telles que celles décrites dans la demande de brevet français FR 2 761 691 et EP 1 037 938.

[0269] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention le ou les dendrimères et polymères ramifiés ou hyper ramifiés portent des groupements terminaux thiols tels que les « dendritic polythiols de type Boltorn™ » de la société BASF estérifié avec les composés tel que l'acide thioglycolique et décrit dans la littérature.

[0270] Des polymères de type polypropylene ether glycol bis(.beta.-mercaptopropionate) sont également utilisables dans l'invention. Ils sont préparés par les méthodes connues de l'homme du métier. On peut citer par exemple la méthode de préparation par réaction d'estérification de polypropylène éther glycol (e.g., Pluracol P201, Wyandotte Chemical Corp.) et .d'acide de beta.-mercaptopropionique.

[0271] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention les polymères thiolés sont polyéthoxylés de formule **(XIII)** :



(XIII)

Formule **(XIII)** dans laquelle :

$\mathbf{R_1}$, $\mathbf{R_2}$ et $\mathbf{R_3}$, identiques ou différents, de préférence identiques représentent un groupe ou thio(C_1-C_6)alkyle;

$\mathbf{R_4}$ représente un atome d'hydrogène, ou un groupe hydroxy, thiol, amino, ou un groupe (C_1-C_6)alkyle, de préférence (C_1-C_4)alkyle tel que éthyle ;

$\mathbf{X_1}$ et $\mathbf{X_2}$, identiques ou différents, de préférence identiques, représente un atome d'oxygène, de soufre, ou amino, de préférence oxygène ;

m, **n** et **l**, identiques ou différents, représentent un nombre entier supérieur ou égal à 1.

[0272] Les composés polymère thiolés de formule **(XIII)** sont disponibles dans le commerce. On peut citer par exemple les produits THIOCURE® de la société Bruno

Brock , THIOCURE® ETTMP 1300 (Ethoxylated-Trimethylolpropan Tri-3-Mercaptopropionate (CAS# 345352-19-4) et THIOCURE® ETTMP 700 (Ethoxylated-Trimethylolpropan Tri-3-Mercaptopropionate (CAS# 345352-19-4) ;

[0273] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention les polymères polythiols sont inorganiques. On peut citer les silicones polythiols et les silices polythiols.

Composés (poly)carbonylés

[0274] Le ou les agent(s) réticulant(s) peuvent être choisis parmi d') les composés (poly)carbonylés.

[0275] En particulier, les composés (poly)carbonylés sont choisis parmi la terephthalaldéhyde,5,5-diméthyl-1,3-cyclohexanedione, le phénylglyoxal, l'isophthalaldéhyde, le 4-acetylbenzaldéhyde, la 4,4-diformyltriphenylamine,2-acétylbenzaldéhyde, le 3-(2-furoyl)quinoline-2-carboxaldéhyde, le 3-(2-furoyl)quinoline-2-carboxaldéhyde, le 3-acétylbenzaldéhyde, le 9-(2-éthylhexyl)carbazole-3,6-dicarboxaldéhyde, le phthaldialdéhyde, la 1,3-cyclohexanedione, le 4,4'-biphényldicarboxaldéhyde, le benzene-1,3,5-tricarboxaldéhyde, l'inuline oxydée, et leurs mélanges.

[0276] En particulier, les composés (poly)carbonylés sont choisis parmi la terephthalaldéhyde,5,5-diméthyl-1,3-cyclohexanedione, le phénylglyoxal, l'isophthalaldéhyde, le 4-acetylbenzaldéhyde, la 4,4-diformyltriphenylamine,2-acétylbenzaldéhyde, le 3-(2-furoyl)quinoline-2-carboxaldéhyde, le 3-(2-furoyl)quinoline-2-carboxaldéhyde, le 3-acétylbenzaldéhyde, le 9-(2-éthylhexyl)carbazole-3,6-dicarboxaldéhyde, le phthaldialdéhyde, la 1,3-cyclohexanedione, le 4,4'-biphényldicarboxaldéhyde, le benzene-1,3,5-tricarboxaldéhyde, l'inuline oxydée, le téréphtaldéhyde, et leurs mélanges, de préférence le téréphtaldéhyde.

[0277] Selon ce mode de réalisation, le composé (poly)carbonylé est associé dans sa mise en œuvre à un catalyseur aminé tel que décrit par exemple dans les articles *Progress in coating* 129, 21-25 (2019) et *Progress in coating* 135, 510-516 (2019) , de préférence le ou les catalyseurs aminés sont choisis parmi la piperidine, la DMAP (Dimethylaminopyridine), le DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène), le DABCO (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane), le DBN (1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ène), plus préférentiellement choisi parmi le DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène), le DABCO (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane), le DBN (1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ène), et en particulier le catalyseur est le DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene).

Composés (poly)acrylates

[0278] Le ou les agent(s) réticulant(s) peuvent être choisis parmi e') les composés (poly)acrylates.

[0279] Plus particulièrement, les composés (poly)acrylates sont choisis parmi le 1,3-butanedioldiacrylate, le 1,4-butanedioldiacrylate, le di(trimethylolpropane) te-

traacrylate, le glycérol 1,3-diglycerolate diacrylate, le glycérol propoxylate (1PO/OH) triacrylate, le 1,6-hexanediol diacrylate, le 1,6-hexanediol ethoxylate diacrylate, l'hydroxypivalyl hydroxypivalate, le neopentyl glycol diacrylate, le neopentyl glycol propoxylate (1PO/OH) diacrylate, le pentaerythritol tetraacrylate, le pentaerythritol triacrylate, le poly(propylène glycol) diacrylate, le tricyclo[5.2.1.$0^{2,6}$]decanedimethanol diacrylate, le trimethylolpropane éthoxylate (1EO/OH) methyl ether diacrylate, le triméthylolpropane propoxylate triacrylate, le triméthylolpropane triacrylate, le tri(propylène glycol) diacrylate, le tris[2-(acryloyloxy)éthyl] isocyanurate, le N,N'-méthylène bis-acrylamide, le triméthylol propane triacrylate, le méthylène-bis-acrylamide, ou les mélanges de ces composés.

[0280] Plus particulièrement, le composé (poly)acrylate est le triméthylolpropane triacrylate.

[0281] Selon ce mode de réalisation, le composé (poly)acrylate est associé dans sa mise en œuvre à au moins un catalyseur aminé tel que décrit par exemple dans les articles *Progress in coating* 129, 21-25 (2019) et *Progress in coating* 135, 510-516 (2019), de préférence le ou les catalyseurs aminés sont choisis parmi la piperidine, la DMAP (Dimethylaminopyridine), le DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène), le DABCO(1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane) et le DBN (1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ène), plus préférentiellement choisi parmi le DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène), le DABCO (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane), le DBN (1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ène),et de préférence le catalyseur aminé est le DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene).

[0282] Selon un mode de réalisation préféré, le ou les agent(s) réticulant(s) sont choisis parmi :

[0283] a') les composés aminés choisis parmi les composés polyaminés ayant au moins deux groupes amine primaire et/ou amine secondaire, de préférence choisis parmi les chitosanes, la bis-cetearyl amodimethicone et leurs mélanges ; et/ou

[0284] c') les composés thiolés, organiques ou inorganiques, polymériques ou non, de préférence organiques ou siliconés, choisis parmi les composés polythiolés ayant au moins deux groupes thiols, de préférence choisis parmi les polydiméthylsiloxanes comportant au moins deux groupes thiols.

Agent(s) colorant(s)

[0285] Le procédé selon l'invention comprend l'étape iii) d'application sur les fibres kératiniques d'un ou plusieurs agent(s) colorant(s) choisi(s) parmi les colorants directs, les colorants d'oxydation, les pigments et leurs mélanges, de préférence parmi les colorants directs, les pigments et leurs mélanges, plus préférentiellement parmi les pigments.

[0286] Par "agent colorant" on entend un colorant d'oxydation, un colorant direct ou un pigment.

[0287] Par "colorant d'oxydation" on entend un précurseur de colorant d'oxydation choisi parmi les bases d'oxydation et les coupleurs. Les bases d'oxydation et les coupleurs sont des composés peu ou non colorés qui par une réaction de condensation en présence d'un agent oxydant donnent une espèce colorée.

[0288] Par "colorant direct" on entend un colorant naturel et/ou de synthèse, y compris sous forme d'extrait(s), différent des colorants d'oxydation. Il s'agit de composés colorés qui vont diffuser superficiellement sur la fibre. Ils peuvent être ioniques ou non ioniques, i.e. anioniques, cationiques, neutres ou non ioniques.

Colorants directs et/ou colorants d'oxydation

[0289] Le ou les agent(s) colorant(s) mis en œuvre dans le procédé selon l'invention peuvent être choisis parmi les colorants directs, les colorants d'oxydation et leurs mélanges, de préférence parmi les colorants directs.

[0290] Les colorants d'oxydation sont généralement choisis parmi une ou plusieurs bases d'oxydation, éventuellement combinées à un ou plusieurs agents de couplage.

[0291] À titre d'exemple, les bases d'oxydation peuvent être choisies parmi les para-phénylènediamines, les bis(phényl)alkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques et les sels d'addition correspondants éventuellement associées à des agents de couplage, on peut en particulier choisis parmi les méta-phénylènediamines, les méta-aminophénols, les méta-diphénols, les agents de couplage à base de naphtalène et les agents de couplage hétérocycliques ainsi que les sels d'addition correspondants.

[0292] À titre d'exemple, les colorants directs peuvent notamment être choisis parmi les colorants directs azo ; les colorants (poly)méthine tels que les cyanines, les hémi-cyanines 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. Les colorants directs peuvent être anioniques, cationiques ou neutres.

[0293] Les colorants directs naturels peuvent notamment être choisis parmi l'acide henno-tannique, 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 et l'orcéine ainsi que les extraits ou les décoctions contenant ces colorants naturels.

[0294] Le ou les agent(s) colorant(s) choisi(s) parmi les colorants directs, les colorants d'oxydation et leurs mélanges représentent plus particulièrement de 0,001 % à 10 %, de préférence de 0,005 % à 5 % en poids du poids total de la composition qui les comprend.

Pigments

[0295] Le ou les agent(s) colorant(s) mis en œuvre dans le procédé selon l'invention sont de préférence choisis parmi les pigments.

[0296] Par "pigment", on entend tous les pigments apportant de la couleur aux fibres kératiniques. La solubilité des pigments 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 %.

[0297] Il s'agit de particules solides, blanches ou colorées, naturellement insolubles dans les phases hydrophiles et lipophiles liquides usuellement employées en cosmétique ou rendue insoluble par formulation sous forme de laque, le cas échéant. Plus particulièrement, les pigments sont peu ou pas solubles dans les milieux hydro alcooliques.

[0298] 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. On peut notamment citer comme pigments, les pigments organiques et inorganiques tels que ceux définis et décrits dans Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry « Pigment organics », 2005 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 10.1002/14356007.a20 371 et ibid, "Pigments, Inorganic, 1. General" 2009 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim10.1002/14356007.a20_243.pub3

[0299] Ces pigments peuvent se présenter sous forme de poudre ou de pâte pigmentaire. Ils peuvent être enrobés ou non enrobés.

[0300] 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.

[0301] 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.

[0302] 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. Le pigment organique peut notamment être choisi parmi les composés nitroso, nitro, azo, xanthène, quinoléine, anthraquinone, phtalocyanine, de type complexe métallique, isoindolinone, isoindoline, quinacridone, périnone, pérylène, dicétopyrrolopyrrole, thioindigo, dioxazine, triphénylméthane, quinophtalone.

[0303] En particulier, les pigments organiques blancs ou colorés peuvent être choisis parmi le carmin, le noir de carbone, le noir d'aniline, le jaune azo, la quinacridone, le bleu de phtalocyanine, le rouge sorgho, les pigments bleus codifiés dans le Color Index sous les références Cl 42090, 69800, 69825, 73000, 74100, 74160, les pigments jaunes

codifiés dans le Color Index sous les références Cl 11680, 11710, 15985, 19140, 20040, 21100, 21108, 47000, 47005, les pigments verts codifiés dans le Color Index sous les références Cl 61565, 61570, 74260, les pigments oranges codifiés dans le Color Index sous les réfénces CI 11725, 15510, 45370, 71105, les pigments rouges codifiés dans le Color Index sous les références CI 12085, 12120, 12370, 12420, 12490, 14700, 15525, 15580, 15620, 15630, 15800, 15850, 15865, 15880, 17200, 26100, 45380, 45410, 58000, 73360, 73915, 75470, les pigments obtenus par polymérisation oxydante de dérivés indoliques, phénoliques tels qu'ils sont décrits dans le brevet FR 2 679 771.

[0304] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, on utilise comme pigment(s) des pâtes pigmentaires de pigments organiques telles que les produits vendus par la société HOECHST sous le nom :

- JAUNE COSMENYL IOG : Pigment YELLOW 3 (Cl 11710) ;
- JAUNE COSMENYL G : Pigment YELLOW 1 (Cl 11680) ;
- ORANGE COSMENYL GR : Pigment ORANGE 43 (Cl 71105) ;
- ROUGE COSMENYL R : Pigment RED 4 (Cl 12085) ;
- CARMIN COSMENYL FB : Pigment RED 5 (Cl 12490) ;
- VIOLET COSMENYL RL : Pigment VIOLET 23 (Cl 51319) ;
- BLEU COSMENYL A2R : Pigment BLUE 15.1 (Cl 74160) ;
- VERT COSMENYL GG : Pigment GREEN 7 (Cl 74260) ;
- NOIR COSMENYL R : Pigment BLACK 7 (Cl 77266).

[0305] 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.

[0306] Par "laque", on entend les colorants adsorbés sur des particules insolubles, l'ensemble ainsi obtenu restant insoluble lors de l'utilisation. Les substrats inorganiques sur lesquels sont adsorbés les colorants sont par exemple l'alumine, la silice, le borosilicate de calcium et de sodium ou le borosilicate de calcium et d'aluminium, et l'aluminium. Parmi les colorants organiques, on peut citer le carmin de cochenille.

[0307] A titre d'exemples de laques, on peut citer les produits 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 7 (CI 15 850:1), 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).

[0308] Le ou les pigments peuvent aussi être des pigments à effets spéciaux.

[0309] 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.

[0310] Il existe plusieurs types de pigments à effets spéciaux, ceux à faible indice de réfraction tels que les pigments fluorescents, photochromes ou thermochromes, et ceux à plus fort indice de réfraction tels que les nacres ou les paillettes.

[0311] A titre d'exemples de pigments à effets spéciaux, on peut citer les pigments nacrés tels que le mica titane recouvert avec un oxyde de fer, le mica recouvert avec un oxyde de fer, le mica recouvert d'oxychlorure de bismuth, le mica titane recouvert avec de l'oxyde de chrome, le mica titane recouvert avec un colorant organique notamment du type précité ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth. Il peut également s'agir de particules de mica à la surface desquelles sont superposées au moins deux couches successives d'oxydes métalliques et/ou de matières colorantes organiques.

[0312] Les nacres peuvent plus particulièrement posséder une couleur ou un reflet jaune, rose, rouge, bronze, orangé, brun, or et/ou cuivré.

[0313] A titre illustratif des nacres pouvant être mises en œuvre dans le cadre de la présente invention, on peut notamment citer les nacres de couleur or notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous le nom Gold 222C (Cloisonne), Sparkle gold (Timica), Gold 4504 (Chromalite) et Monarch gold 233X (Cloisonne) ; les nacres bronzes notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Bronze fine (17384) (Colorona) et Bronze (17353) (Colorona), par la société Eckart sous la dénomination Prestige Bronze et par la société ENGELHARD sous la dénomination Super bronze (Cloisonne) ; les nacres oranges notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Orange 363C (Cloisonne) et Orange MCR 101 (Cosmica) et par la société MERCK sous la dénomination Passion orange (Colorona) et Matte orange (17449) (Microna) ; les nacres de teinte brune notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Nuantique copper 340XB (Cloisonne) et Brown CL4509 (Chromalite) ; les nacres à reflet cuivre notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Copper 340A (Timica) et par la société Eckart sous la dénomination Prestige Copper ; les nacres à reflet rouge notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Sienna fine (17386) (Colorona) ; les nacres à reflet jaune notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Yellow (4502)

(Chromalite) ; les nacres de teinte rouge à reflet or notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Sunstone G012 (Gemtone) ; les nacres noires à reflet or notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Nu antique bronze 240 AB (Timica), les nacres bleues notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Matte blue (17433) (Microna), Dark Blue (117324) (Colorona), les nacres blanches à reflet argenté notamment commercialisées par la société MERCK 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.

[0314] En plus des nacres sur un support mica, on peut envisager les pigments multicouches basés sur des substrats synthétiques comme l'alumine, la silice, le borosilicate de calcium et de sodium ou le borosilicate de calcium et d'aluminium, et l'aluminium.

[0315] On peut également citer les pigments à effet interférentiel non fixés sur un substrat comme les cristaux liquides (Helicones HC de Wacker), les paillettes holographiques interférentielles (Geometric Pigments ou Spectra f/x de Spectratek). Les pigments à effets spéciaux comprennent aussi les pigments fluorescents, que ce soit les substances fluorescentes à la lumière du jour ou qui produisent une fluorescence ultraviolette, les pigments phosphorescents, les pigments photochromiques, les pigments thermochromiques et les quantum dots, commercialisés par exemple par la société Quantum Dots Corporation.

[0316] 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.

[0317] La taille du ou des pigments mis en œuvre dans le procédé selon la présente invention va généralement de 10 nm à 200 μm, de préférence de 20 nm à 80 μm, et plus préférentiellement de 30 nm à 50 μm.

[0318] Les pigments peuvent être dispersés dans la composition les comprenant grâce à un agent dispersant.

[0319] Par "agent dispersant", on entend un composé qui permet de 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 agents dispersants présentent, en outre, au moins un groupe fonctionnel compatible ou soluble dans le milieu continu. Ledit agent peut être chargé, il peut être anionique, cationique, zwitterionique ou neutre.

[0320] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les agent dispersants utilisés sont choisis parmi les esters de l'acide hydroxy-12 stéarique plus particulièrement 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 750 g/mole tel que celui vendu sous le nom de Solsperse 21 000 par la société Avecia, le polygycéryl-2 dipolyhydroxystéarate (nom CTFA) vendu sous la référence Dehymyls PGPH par la société Henkel ou encore l'acide polyhydroxystéarique tel que celui vendu sous la référence Arlacel P100 par la société Uniqema et leurs mélanges.

[0321] 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.

[0322] Les pigments mis en œuvre dans le procédé selon l'invention peuvent être traités en surface par un agent organique.

[0323] 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 acides aminés ; les cires, par exemple la cire de carnauba et la cire d'abeille ; les acides gras, les alcools gras et leurs dérivés, tels que l'acide stéarique, l'acide hydroxystéarique, l'alcool stéarylique, l'alcool hydroxystéarylique, l'acide laurique et leurs dérivés ; les tensio-actifs anioniques ; les lécithines ; les sels de sodium, potassium, magnésium, fer, titane, zinc ou aluminium d'acides gras, par exemple le stéarate ou laurate d'aluminium ; les alcoxydes métalliques ; les polysaccharides, par exemple le chitosane, la cellulose et ses dérivés ; le polyéthylène ; les polymères (méth)acryliques, par exemple les polyméthylmethacrylates ; les polymères et copolymères contenant des motifs acrylates ; les protéines ; les alcanoamines ; les composés siliconés, par exemple les silicones, les polydiméthylsiloxanes, les alcoxysilanes, les alkylsilanes, les siloxy-silicates ; les composés organiques fluorés, par exemple les perfluoroalkyle éthers ; les composés fluoro-siliconés.

[0324] Les pigments traités en surface mis en œuvre dans le procédé selon l'invention peuvent aussi avoir été traités par un mélange de ces composés et / ou avoir subi plusieurs traitements de surface.

[0325] 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.

[0326] De préférence, les pigments traités en surface sont recouverts par une couche

organique.

[0327] L'agent organique avec lequel sont traités les pigments peut être déposé sur les pigments par évaporation de solvant, réaction chimique entre les molécules de l'agent de surface ou création d'une liaison covalente entre l'agent de surface et les pigments.Le traitement en surface peut ainsi être réalisé par exemple par réaction chimique d'un agent de surface avec la surface des pigments et création d'une liaison covalente entre l'agent de surface et les pigments ou les charges. Cette méthode est notamment décrite dans le brevet US 4 578 266.

[0328] De préférence, on utilisera un agent organique lié aux pigments de manière covalente.

[0329] L'agent pour le traitement de surface peut représenter de 0,1 à 50 % en poids du poids total des pigments traités en surface, de préférence de 0,5 à 30 % en poids, et encore plus préférentiellement de 1 à 10 % en poids.

[0330] De préférence, les traitements en surface des pigments sont choisis parmi les traitements suivants :

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

par Miyoshi ;
- un traitement Disodium Stéaroyl Glutamate comme le traitement de surface NAI commercialisé par Miyoshi ;
- un traitement Diméthicone / Disodium Stéaroyl Glutamate comme le traitement de surface SA / NAI commercialisé par Miyoshi ;
- un traitement Phosphate de Perfluoroalkyle comme le traitement de surface PF commercialisé par Daito ;
- un traitement Copolymère acrylate / Diméthicone et Phosphate de Perfluoalkyle comme le traitement de surface FSA commercialisé par Daito ;
- un traitement Polyméthylhydrogène siloxane / Phosphate de Perfluoroalkyle comme le traitement de surface FS01 commercialisé par Daito ;
- un traitement Lauryl Lysine / Aluminium Tristéarate comme le traitement de surface LL-StAI commercialisé par Daito ;
- un traitement Octyltriéthylsilane comme le traitement de surface OTS commercialisé par Daito ;
- un traitement Octyltriéthylsilane / Phosphate de Perfluoroalkyle comme le traitement de surface FOTS commercialisé par Daito ;
- un traitement Copolymère Acrylate / Diméthicone comme le traitement de surface ASC commercialisé par Daito ;
- un traitement Isopropyl Titanium Triisostéarate comme le traitement de surface ITT commercialisé par Daito ;
- un traitement Cellulose Microcrystalline et Carboxyméthyl Cellulose comme le traitement de surface AC commercialisé par Daito ;
- un traitement Cellulose comme le traitement de surface C2 commercialisé par Daito ;
- un traitement copolymère Acrylate comme le traitement de surface APD commercialisé par Daito ;
- un traitement Phosphate de Perfluoroalkyle / Isopropyl Titanium Triisostéarate comme le traitement de surface PF + ITT commercialisé par Daito

[0331] Les pigments mis en œuvre dans le procédé selon l'invention peuvent être traités en surface par un agent organique.

[0332] Les compositions mises en œuvre dans le procédé selon la présente invention peuvent de plus comprendre un ou plusieurs pigments non traités en surface.

[0333] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le ou les pigments sont des pigments minéraux.

[0334] Selon un autre mode particulier de l'invention, le ou les pigments sont choisis parmi les nacres.

[0335] Selon un mode de mode de réalisation particulier de l'invention, l'agent de dispersion est présent avec des pigments organiques ou inorganiques sous forme par-

ticulaire de taille sous-micronique dans la composition les comprenant.

[0336] Par "sous-micronique" ou en anglais "sub-micronic", on entend des pigments dont la taille particulaire a été micronisée par méthode de micronisation et dont la taille moyenne de particule est inférieure au micromètre (μm), en particulier allant de 0,1 à 0,9 μm, et de préférence allant de 0,2 à 0,6 μm

[0337] Selon un mode de réalisation, l'agent dispersant et le ou les pigments sont présents en quantité (dispersant : pigment) allant de 0,5 : 1 à 2 : 1, particulièrement allant de 0,75 : 1 à 1,5 : 1 ou mieux allant de 0,8 : 1 à 1,2 : 1.

[0338] Selon un mode de réalisation particulier, l'agent dispersant est adapté pour disperser les pigments et est compatible avec une formulation durcissable par condensation.

[0339] Par "compatible", on entend, par exemple, que ledit agent dispersant est miscible dans la phase huileuse de la composition contenant le ou les pigments, il ne retarde pas, ou ne diminue pas le durcissement. L'agent de dispersion est de préférence cationique.

[0340] Le ou les agents dispersants peuvent donc avoir un squelette de silicone, tel que le polyéther de silicone et des dispersants de type amino- silicone. Parmi les agents dispersants appropriés on peut citer :

- 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.

[0341] Selon un mode de réalisation particulier le ou les agent(s) dispersant(s) sont de type amino-silicone et sont chargées positivement.

[0342] On peut également citer des agents dispersants ayant des groupes chimiques capables de réagir avec les réactifs de la phase huileuse et ainsi sont susceptibles d'améliorer le réseau 3D formée à partir des amino-silicone. Par exemple, des agents dispersants de pigments époxy de silicone peuvent réagir chimiquement avec le ou les groupes amino pré-polymère amino-silicone pour augmenter la cohésion du film amino-silicone comprenant le ou les pigments.

[0343] De préférence, le ou les pigments mis en œuvre dans le procédé de l'invention sont choisis parmi les nacres, les noirs de carbone tel que le Black 2, les oxydes de fer notamment rouge, brun ou noir et les micas enrobés d'oxyde de fer, les pigments tria-

rylméthane notamment bleu et violets tel que le BLUE 1 LAKE, les pigments azoïques notamment rouges tels que le D&C RED 7, les sels de métal alcalin ou alcalino-terreux de rouge de lithol tel que le sel de calcium du rouge de lithol B, et leurs mélanges.

Composé(s) métallique(s)

[0344] Le procédé selon l'invention comprend l'étape iv) d'application sur les fibres kératiniques d'un ou plusieurs composé(s) métallique(s) choisis parmi :

α) les sels métalliques choisis parmi les sels de métaux alcalins, les sels de métaux alcalino-terreux tels que les sels de magnésium, les sels de métaux de transition, les sels de métaux de post transition tels que les sels d'aluminium ou d'étain, les sels de metalloïdes tels que les sels de bore, leurs hydrates et leurs mélanges ; et/ou

β) les alcoxydes métalliques de formules **(Ia)**, **(Ib)**, **(Ic)** et **(Id)** suivantes et leurs mélanges :

$M\text{-}(OR_1)_n$ **(Ia)**

$R\text{-}M\text{-}(OR_1)_{n-1}$ **(Ib)**

$(R_1O)_{n-1}\text{-}M\text{-}R''\text{-}M'\text{-}(OR_1')_{n'-1}$ **(Ic)**

$R\text{-}M(R')\text{-}(OR_1)_{n-2}$ **(Id)**

Formules **(Ia)**, **(Ib)**, **(Ic)** et **(Id)** dans lesquelles:

- **M** et **M'**, identiques ou différents, représentent un atome choisi parmi les métaux alcalino-terreux, les métaux de transition tels que le titane ou le zirconium, les métaux de la famille des lanthanides, les métaux de post transition tels que l'aluminium ou l'étain et les métalloïdes tels que le bore ; de préférence les métaux de transition tels que le titane ou le zirconium et de post transition tels que l'aluminium;
- **n** et **n'** représentent respectivement les valences des atomes représentés par **M** et **M'** ;
- $\mathbf{R_1}$ et $\mathbf{R'_1}$ identiques ou différents, représentent un groupe hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, ledit groupe hydrocarboné étant éventuellement interrompu par 1 à 20 hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, notamment O ou N ; et/ou ledit groupe hydrocarboné étant éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy ou carbonyle ;
- **R** et **R'**, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 2 à 20 atomes de carbone, éventuellement interrompu par 1 à 20 hétéroatomes choisis parmi O, N, S et/ou P, notamment O ou N et/ou ledit groupe hydrocarboné étant éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy ou carbonyle ;
- **R''** représente -O-, $-NR_2-$, -S- ou un groupe divalent hydrocarboné, linéaire, cyclique ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de

préférence de 2 à 20 atomes de carbone, éventuellement interrompu par 1 à 20 hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P notamment O ou N, avec $\mathbf{R_2}$ représentant un groupe hydrocarboné, linéaire, cyclique ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 2 à 20 atomes de carbone ;

Sels métalliques

[0345] Le ou les composé(s) métallique(s) peuvent être choisis parmi α) les sels métalliques choisis parmi les sels de métaux alcalins, les sels de métaux alcalino-terreux tels que les sels de magnésium, les sels de métaux de transition, les sels de métaux de post transition tels que les sels d'aluminium ou d'étain, les sels de metalloïdes tels que les sels de bore, leurs hydrates et leurs mélanges.

[0346] Par "*sel métallique*", on entend un sel issu notamment de l'action d'un acide sur un métal en particulier de métal de transition, post-transition, de métalloides, ou de métaux alcalin ou alcalino-terreux.

[0347] De préférence, les sels métalliques sont choisis parmi les sels de métaux de post transition tels que les sels d'aluminium, leurs hydrates et leurs mélanges.

[0348] Les sels métalliques peuvent être sous forme d'hydrates.

[0349] Les sels métalliques peuvent être organiques ou inorganiques.

[0350] Par "*sel métallique organique*", on entend un sel issu notamment de l'action d'un acide organique sur un métal en particulier de métaux de transition, de métaux post-transition, de métalloides, ou de métaux alcalin ou alcalinoterreux, de préférence issu de l'action d'un acide carboxylique sur un métal.

[0351] De préférence, les sels métalliques sont choisis parmi les sels métalliques organiques, leurs hydrates et leurs mélanges.

[0352] Par "*sel métallique inorganique*", on entend un sel issu notamment de l'action d'un acide inorganique sur un métal en particulier de métal de transition, post-transition, de métalloides, ou de métaux alcalin ou alcalinoterreux.

[0353] Par "*acide inorganique*", on entend un acide qui ne comporte pas d'atomes de carbone hormis l'acide carbonique.

[0354] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les sels métalliques inorganiques peuvent être choisis parmi les halogénures tels que les chlorures, les fluorures, les iodures et les bromures, les carbonates, les sulfates, les phosphates, les nitrates, les perchlorates, leurs hydrates, et leurs mélanges.

[0355] *(poly)(hydroxy)(C_1-C_6)alkylcarboxylates métalliques*

[0356] Selon un mode de réalisation plus particulier, les sels métalliques sont des sels métalliques organiques issus d'un acide carboxylique.

[0357] Plus particulièrement, les sels métalliques organiques sont choisis parmi les (poly)(hydroxy)(C_1-C_6)alkylcarboxylates métalliques de métaux alcalins, alcalino-terreux, de métaux de transition, et de métaux de post transition tel que l'aluminium.

[0358] Par "(poly)(hydroxy)(C_1-C_6)alkylcarboxylate métallique" on entend que le groupe (C_1-C_6)alkyle est éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy. De préférence (poly)(hydroxy)(C_1-C_6)alkylcarboxylate métallique représente R^a-C(O)-OM avec M représentant un métal de transition tel que le titane (Ti), ou alors un métal de post transition tel que l'aluminium (Al), et R^a représente un groupe (C_1-C_6)alkyle linéaire ou ramifié éventuellement substitué par au moins un groupe hydroxy.

[0359] Selon un mode de réalisation préféré, les sels métalliques sont organiques, de préférence choisis parmi les citrates, les lactates, les glycolates, les gluconates, les acétates, les propionates, les fumarates, les oxalates, les glycinates, les tartrates, les acétylacétonates, leurs hydrates et leurs mélanges, plus préférentiellement parmi l'acétate d'aluminium basique, l'oxalate d'aluminium, le citrate d'aluminium hydraté ou non hydraté, le lactate d'aluminium, le glycinate d'aluminium, l'acétylacétonate d'aluminium et leurs mélanges

[0360] Selon un mode de réalisation plus préféré, les sels métalliques sont choisis parmi les acétates, les lactates, les acétylacétonates, et leurs mélanges, de préférence parmi l'acétate d'aluminium, le lactate d'aluminium, l'acétylacétonate d'aluminium, et leurs mélanges, plus préférentiellement parmi l'acétate d'aluminium basique, le lactate d'aluminium, l'acétylacétonate d'aluminium, et leurs mélanges.

Alcoxydes métalliques

[0361] Le ou les composé(s) métallique(s) peuvent être choisis parmi β) les alcoxydes métalliques de formules **(Ia)**, **(Ib)**, **(Ic)** et **(Id)** suivantes et leurs mélanges :

$M\text{-}(OR_1)_n$ **(Ia)**

$R\text{-}M\text{-}(OR_1)_{n-1}$ **(Ib)**

$(R_1O)_{n-1}\text{-}M\text{-}R''\text{-}M'\text{-}(OR_1')_{n'-1}$ **(Ic)**

$R\text{-}M(R')\text{-}(OR_1)_{n-2}$ **(Id)**

Formules **(Ia)**, **(Ib)**, **(Ic)** et **(Id)** dans lesquelles:

- **M** et **M'**, identiques ou différents, représentent un atome choisi parmi les métaux alcalino-terreux, les métaux de transition tels que le titane ou le zirconium, les métaux de la famille des lanthanides, les métaux de post transition tels que l'aluminium ou l'étain et les métalloïdes tels que le bore ; de préférence les métaux de transition tels que le titane ou le zirconium et de post transition tels que l'aluminium;
- **n** et **n'** représentent respectivement les valences des atomes représentés par **M** et **M'** ;
- $\mathbf{R_1}$ et $\mathbf{R'_1}$ identiques ou différents, représentent un groupe hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, ledit groupe hydrocarboné étant éventuellement interrompu par 1 à 20 hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, notamment O ou N ; et/ou ledit groupe hydrocarboné étant éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy ou

carbonyle ;

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

- **R''** représente -O-, -NR_2-, -S- ou un groupe divalent hydrocarboné, linéaire, cyclique ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 2 à 20 atomes de carbone, éventuellement interrompu par 1 à 20 hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P notamment O ou N, avec $\mathbf{R_2}$ représentant un groupe hydrocarboné, linéaire, cyclique ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 2 à 20 atomes de carbone.

[0362] De préférence, **M** et **M'**, identiques ou différents, représentent un atome choisi parmi les métaux de transitions tels que le titane ou le zirconium, ou les métaux alcalino-terreux tels que le magnésium, plus préférentiellement choisi parmi les métaux de transitions tels que le titane ou le zirconium, encore plus préférentiellement le titane.

[0363] De préférence, le ou les composé(s) métallique(s) sont choisis parmi les alcoxydes métalliques de formule $\mathbf{(I_a)}$ telle que définie précédemment.

[0364] Selon un mode de réalisation préféré, le ou les composé(s) métallique(s) sont choisis parmi les alcoxydes métalliques de formule $\mathbf{(I_a)}$, dans laquelle :

- **M** représente un atome choisi parmi les métaux de transition tels que le titane ou le zirconium, les métaux de la famille des lanthanides, les métaux post-transition tels que l'aluminium ou l'étain, les métalloïdes tels que le bore, ou les métaux alcalino-terreux tels que le magnésium ou calcium;

- **n** représente la valence de l'atome représenté par **M** ;

- $\mathbf{R_1}$ représente un groupe hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé, ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone.

[0365] Selon un mode de réalisation plus préféré, le ou les composé(s) métallique(s) sont choisis parmi les alcoxydes métalliques de formule $\mathbf{(I_a)}$, dans laquelle :

- **M** représente un atome choisi parmi les métaux de transition tels que le zirconium ou le titane, les métaux de la famille des lanthanides, les métaux de post transition tels que l'aluminium ou l'étain, les métalloïdes tels que le bore, et les métaux alcalino-terreux tels que le magnésium, de préférence **M** représente un atome de titane ou de zirconium ;

- **n** représente la valence de l'atome représenté par **M** , notamment 1, 2, 3 ou 4, en particulier 4 ;

- $\mathbf{R_1}$ représente un groupe méthyle, éthyle, 2-éthylhexyle, propyle, isopropyle, n-

butyle, isobutyle ou t-butyle.

[0366] Selon un mode de réalisation encore plus préféré, le ou les composé(s) métallique(s) sont choisis parmi le zirconium ethoxyde ($Zr(OC_2H_5)_4$), le zirconium propoxyde ($Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$), le zirconium isopropoxyde ($Zr(OCH(CH_3)_2)_4$), le zirconium butoxyde $Zr(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4$, le zirconium tert-butoxyde ($Zr(OC(CH_3)_3)_4$), le titanium ethoxyde ($Ti(OC_2H_5)_4$), le titanium propoxyde ($Ti(OCH_2CH_2CH_3)_4$), le titanium isopropoxyde ($Ti(OCH(CH_3)_2)_4$), le titanium butoxyde ($Ti(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4$), le titanium tert-butoxyde ($Ti(OC(CH_3)_3)_4$), le titanium 2-ethylhexyloxyde ($Ti(OCH_2CH(C_2H_5)(CH_2)_3CH_3)_4$), et leur mélanges.

[0367] De manière particulièrement préférée, le ou les composé(s) métallique(s) sont choisis parmi le zirconium propoxyde ($Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$), le titanium propoxyde ($Ti(OCH_2CH_2CH_3)_4$), le titanium butoxyde ($Ti(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4$) et leurs mélanges.

Variantes du procédé selon la présente invention

Mode d'application « 1 geste »

[0368] Selon une première variante, le procédé comprenant l'application sur les fibres kératiniques d'une composition **(A0)** comprenant :

- une dispersion aqueuse **(D)** telle que définie précédemment ; et
- un ou plusieurs agents(s) réticulant(s) tels que définis précédemment ; et
- un ou plusieurs agent(s) colorant(s) tels que définis précédemment ; et
- un ou plusieurs composé(s) métallique(s) tels que définis précédemment.

Mode d'application « 2 gestes »

[0369] Selon une deuxième variante, le procédé comprenant les étapes 1) et 2) suivantes :

1) application sur les fibres kératiniques d'une composition **(A1)** comprenant :

- une dispersion aqueuse **(D)** telle que définie précédemment ; et
- éventuellement un ou plusieurs agent(s) colorant(s) tels que définis précédemment ; et
- éventuellement un ou plusieurs composé(s) métallique(s) tels que définis précédemment ;

2) application sur les fibres kératiniques d'une composition **(B1)** comprenant :

- un ou plusieurs agent(s) réticulant(s) tels que définis précédemment ;
- éventuellement un ou plusieurs agent(s) colorant(s) tels que définis précédemment ; et
- éventuellement un ou plusieurs composé(s) métallique(s) tels que définis précédemment ;

étant entendu que :

- les étapes 1) et 2) sont mises en œuvre dans l'ordre 1) puis 2) ou 2) puis 1), de préférence dans l'ordre 1) puis 2) ; et

- au moins une des compositions **(A1)** ou **(B1)**, de préférence la composition **(A1)** comprend un ou plusieurs agent(s) colorant(s) tels que définis précédemment ; et
- au moins une des compositions **(A1)** ou **(B1)**, de préférence la composition **(A1)** comprend un ou plusieurs composé(s) métallique(s) tels que définis précédemment.

Mode d'application « 3 gestes »

[0370] Selon une quatrième variante, le procédé comprend les étapes 1') à 3') suivantes :

1') application sur les fibres kératiniques d'une composition **(C)** comprenant :

- un ou plusieurs composé(s) métallique(s) tels que définis précédemment ; et
- éventuellement un ou plusieurs agent(s) colorant(s) tels que définis précédemment ; et

2') application sur les fibres kératiniques d'une composition **(A2)** comprenant :

- une dispersion aqueuse **(D)** telle que définie précédemment ; et
- éventuellement un ou plusieurs agent(s) colorant(s) tels que définis précédemment ; et

3') application sur les fibres kératiniques d'une composition **(B2)** comprenant :

- un ou plusieurs agent(s) réticulant(s) tels que définis précédemment ;
- éventuellement un ou plusieurs agent(s) colorant(s) tels que définis précédemment ;

étant entendu que :

- les étapes 1') à 3') sont mises en œuvre dans l'ordre 1') puis 2') puis 3') ou 2') puis 3') puis 1'), de préférence dans l'ordre 1') puis 2') puis 3') ;
- au moins une des compositions **(A2)**, **(B2)** ou **(C)**, de préférence au moins une des compositions **(A2)** ou **(C)**, plus préférentiellement la composition **(A2)** comprend un ou plusieurs agent(s) colorant(s) tels que définis précédemment.

Caractéristiques additionnelles du procédé

[0371] La composition **(A)** ou **(A0)** ou **(A1)** ou **(A2)** comprend de préférence moins de 10% en poids d'agent(s) réticulant(s) tels que définis précédemment, plus préférentiellement moins de 5% en poids d'agent(s) réticulant(s) tels que définis précédemment, encore plus préférentiellement moins de 2% en poids d'agent(s) réticulant(s) tels que définis précédemment par rapport au poids total respectivement de la composition **(A)** ou **(A0)** ou **(A1)** ou **(A2)**, et encore mieux la composition **(A)** ou **(A0)** ou **(A1)** ou **(A2)** est exempte d'agent(s) réticulant(s) tels que définis précédemment.

[0372] La composition **(B1)** ou **(B2)** comprend de préférence moins de 10% en poids, plus préférentiellement moins de 5% en poids, encore plus préférentiellement moins de 2% en poids de (co)polymère(s) possédant au moins un motif acétoacétate de formule **(I)** telle que définie précédemment par rapport au poids total respectivement de la composition **(B1)** ou **(B2)**, et encore mieux la composition **(B1)** ou **(B2)** est exempte de (co)polymère(s) possédant au moins un motif acétoacétate de formule **(I)** telle que

définie précédemment.

[0373] La teneur totale en agent(s) colorant(s) va de préférence de 0.1 % à 20 % en poids, plus préférentiellement de 2 % à 10 % en poids, encore plus préférentiellement de 4 % à 8 % en poids par rapport au poids total de la ou des composition(s) le(s) comprenant.

[0374] La teneur totale en agent(s) réticulant(s) va de préférence de 1% à 50% en poids, plus préférentiellement de 2% à 30% en poids, encore plus préférentiellement de 4% à 15% en poids par rapport au poids total de la ou des composition(s) le(s) comprenant.

[0375] La teneur totale en composé(s) métallique(s) va de préférence de 0.1% à 20% en poids, plus préférentiellement de 0.5% à 15% en poids, encore plus préférentiellement de 1% à 10% en poids par rapport au poids total de la ou des composition(s) le(s) comprenant.

[0376] Les compositions **(A)**, **(A0)**, **(A1)**, **(A2)**, **(B1)**, **(B2)** et **(C)** sont cosmétiques, i.e. elles ne comprennent que des ingrédients cosmétiquement acceptables.

[0377] Les compositions **(A)**, **(A0)**, **(A1)**, **(A2)**, **(B1)**, **(B2)** et/ou **(C)** selon l'invention peuvent en outre comprendre un additif cosmétique choisi parmi, les parfums, les conservateurs, les charges, les filtres UV, les cires, les tensioactifs, les hydratants, les vitamines, les céramides, les antioxydants, les agents anti radicaux libres et les épaississants.

[0378] Les compositions **(A)**, **(A0)**, **(A1)**, **(A2)**, **(B1)**, **(B2)** et/ou **(C)** selon l'invention peuvent se présenter sous toutes les formes galéniques classiquement utilisées pour une application capillaire. De manière non limitative, les compositions **(A)**, **(A0)**, **(A1)**, **(A2)**, **(B1)**, **(B2)** et/ou **(C)** peuvent se présenter sous la forme d'une lotion, d'une crème, d'une mousse, d'un gel, d'un spray ou d'une laque.

[0379] Selon un mode de réalisation particulier, les compositions **(A)**, **(A0)**, **(A1)** et/ou **(A2)**, comprennent en outre un ou plusieurs solvants organiques choisis parmi les alcools en C2-C4, les polyols, les ethers de polyols et leurs mélanges, de préférence choisis parmi l'éthanol, l'isopropanol, la glycérine, le propylène glycol, le butylène glycol, le pentylène glycol, l'hexylène glycol, le dipropylène glycol, le diéthylène glycol, le 2-butoxyéthanol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther de diéthylèneglycol, le monométhyléther de diéthylèneglycol et leurs mélanges, plus préférentiellement l'éthanol.

[0380] Selon un mode de réalisation particulier, les compositions **(B1)**, **(B2)** et/ou **(C)** comprennent de l'eau et/ou un ou plusieurs solvants organiques choisis parmi les alcools en C2-C4, les polyols, les ethers de polyols et leurs mélanges, de préférence choisis parmi l'éthanol, l'isopropanol, la glycérine, le propylène glycol, le butylène glycol, le pentylène glycol, l'hexylène glycol, le dipropylène glycol, le diéthylène glycol, le 2-butoxyéthanol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther de diéthylèneglycol, le monométhyléther de diéthylèneglycol et leurs mélanges, plus préfé-

rentiellement l'éthanol.

[0381] Selon un mode de réalisation particulier, les compositions **(A)**, **(A0)**, **(A1)**, **(A2)**, **(B1)**, **(B2)** et/ou **(C)** comprennent en outre une ou plusieurs huile(s).

[0382] De préférence, la ou les huile(s) sont choisies parmi les huiles hydrocarbonées.

[0383] Par "huile", on entend un composé non aqueux, non miscible à l'eau, liquide à température ambiante (20 °C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg).

[0384] Par "huile hydrocarbonée", on entend une huile formée essentiellement, voire constituée, d'atomes de carbone et d'hydrogène, et éventuellement d'atomes d'oxygène, d'azote, et ne contenant pas d'atome de silicium ou de fluor. Elle peut contenir des groupes alcool, ester, éther, acide carboxylique, amine et/ou amide.

[0385] Les huiles hydrocarbonées peuvent être choisies parmi :

- les huiles hydrocarbonées en C_8-C_{14}, et notamment :

les alcanes ramifiés en C_8-C_{14} comme les isoalcanes en C_8-C_{14} d'origine pétrolière (appelées aussi isoparaffines) comme l'isododécane (encore appelé 2,2,4,4,6-pentaméthylheptane), l'isodécane, et par exemple les huiles vendues sous les noms commerciaux d'Isopars ou de Permetyls,

les alcanes linéaires, par exemple tels que le n-dodécane (C_{12}) et le n-tétradécane (C_{14}) vendus par Sasol respectivement sous les références Parafol 12-97 et Parafol 14-97, ainsi que leurs mélanges, le mélange undécane-tridécane, les mélanges de n-undécane (C_{11}) et de n-tridécane (C_{13}) obtenus aux exemples 1 et 2 de la demande WO2008/155059 de la Société Cognis, et leurs mélanges, et

les esters à chaîne courte (ayant de 3 à 8 atomes de carbone au total), tels que l'acétate d'éthyle, l'acétate de méthyle, l'acétate de propyle et l'acétate de n-butyle ;

- les huiles hydrocarbonées d'origine végétale, telles que les triglycérides constitués d'esters d'acides gras et de glycérol dont les acides gras peuvent avoir des longueurs de chaînes variées de C_4 à C_{24}, ces dernières pouvant être linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées ; ces huiles sont notamment des triglycérides d'acide heptanoïque ou d'acide octanoïque, ou bien encore les huiles de germe de blé, de tournesol, de pépins de raisin, de sésame, de maïs, d'abricot, de ricin, de karité, d'avocat, d'olive, de soja, d'amande douce, de palme, de colza, de coton, de noisette, de macadamia, de jojoba, de luzerne, de pavot, de potimarron, de sésame, de courge, de colza, de cassis, d'onagre, de millet, d'orge, de quinoa, de seigle, de carthame, de bancoulier, de passiflore, de rosier muscat ; le beurre de karité ; ou encore les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stéarineries Dubois,

- les éthers de synthèse ayant de 10 à 40 atomes de carbone ;

- les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique en particulier la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné en particulier le

Parleam®, le squalane, les huiles de paraffine, et leurs mélanges ;
- les esters de synthèse comme les huiles de formule R_1COOR_2 dans laquelle R_1 représente le reste d'un acide gras linéaire ou ramifié comportant de 1 à 40 atomes de carbone et R_2 représente une chaîne hydrocarbonée notamment ramifiée contenant de 1 à 40 atomes de carbone à condition que la somme des nombres d'atomes de carbone dans R_1 et R_2 soit supérieure ou égale à 10, comme par exemple l'huile de Purcellin (octanoate de cétostéaryle), le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, les benzoates d'alcools en C_{12} à C_{15}, le laurate d'hexyle, l'adipate de diisopropyle, l'isononanoate d'isononyle, le palmitate de 2-éthyl-hexyle, l'isostéarate d'isostéaryle, le laurate de 2-hexyl-décyle, le palmitate de 2-octyl-décyle, le myristate de 2-octyl-dodécyle, des heptanoates, octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcools comme le dioctanoate de propylène glycol ; les esters hydroxylés comme le lactate d'isostéaryle, le malate de di-isostéaryle, le lactate de 2-octyl-dodécyle ; les esters de polyols et les esters du pentaérythritol ;
- les alcools gras liquides à température ambiante à chaîne carbonée ramifiée et/ou insaturée ayant de 12 à 26 atomes de carbone comme l'octyldodécanol, l'alcool isostéarylique, l'alcool oléique, le 2-hexyldécanol, le 2-butyloctanol, et le 2-undécylpentadécanol ;
- et leurs mélanges.

[0386] De préférence, les huiles hydrocarbonées sont apolaires, i.e. formées uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène.

[0387] Selon un mode de réalisation préféré, la ou les huile(s) sont choisies parmi les huiles hydrocarbonées en C_8-C_{14}.

[0388] Selon un mode de réalisation particulièrement préférée, l'huile est l'isododécane.

[0389] Selon un mode de réalisation particulier, la ou les huile(s) sont un mélange isododécane/octyldodécanol ou un mélange isododécane/isononanoate d'isononyle.

[0390] Les compositions **(A)**, **(A0)**, **(A1)**, **(A2)**, **(B1)**, **(B2)** et/ou **(C)** peuvent en outre comprendre une ou plusieurs huiles différentes des huiles citées précédemment. En particulier, il peut s'agir d'une huile choisie parmi :
- les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, en particulier les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné, en particulier le Parléam ;
- les alcools gras ayant de 12 à 26 atomes de carbone comme l'octyldodécanol, le 2-butyloctanol, le 2-hexyldécanol, le 2-undécylpentadécanol, l'alcool oléique ;
- les huiles fluorées partiellement hydrocarbonées et/ou siliconées ;
- les huiles siliconées comme les polyméthylsiloxanes (PDMS) non volatiles, linéaires ou cycliques, liquides ou pâteux à température ambiante comme les cyclométhicones, les diméthicones, comportant éventuellement un groupement phényle, comme les phényl triméthicones, les phényltriméthylsiloxydiphényl siloxanes, les di-

phénylméthyldiméthyl-trisiloxanes, les diphényl diméthicones, les phényl diméthicones, les polyméthylphényl siloxanes ;
- et leurs mélanges.

[0391] On entend par "huile siliconée ", une huile comprenant au moins un atome de silicium, et notamment au moins un groupe Si-O.

[0392] On entend par "huile fluorée", une huile comprenant au moins un atome de fluor.

[0393] Le pH des compositions **(A)**, **(A0)**, **(A1)**, **(A2)**, **(B1)**, **(B2)** et **(C)** peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalins ou bien encore à l'aide de systèmes tampons, de préférence par au moins un agent acidifiant.

[0394] Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

[0395] De préférence, l'agent acidifiant est un acide minéral, de préférence l'acide chlorhydrique ou l'acide lactique.

[0396] Les compositions **(A)**, **(A0)**, **(A1)**, **(A2)**, **(B1)**, **(B2)** et **(C)** peuvent être mise en œuvre sur fibres kératiniques sèches ou humides, ainsi que sur tous types de fibres, claires ou foncées, naturelles ou colorées, permanentées, décolorées ou défrisées.

[0397] 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 ou aux doigts.

[0398] Après l'application d'une ou plusieurs des compositions **(A)**, **(A0)**, **(A1)**, **(A2)**, **(B1)**, **(B2)** et **(C)** les fibres peuvent être laissées à sécher ou séchées, par exemple à une température supérieure ou égale à 30 °C. Selon un mode de réalisation particulier, cette température est supérieure ou égale à 40°C. Selon un mode de réalisation particulier, cette température est supérieure ou égale à 40°C et inférieure à 120°C.

[0399] De préférence, si les fibres sont séchées, elles le sont, en plus d'un apport de chaleur, avec un flux d'air.

[0400] Durant le séchage, une action mécanique sur les mèches peut être exercée telle qu'un peignage, un brossage, le passage des doigts. Cette opération peut de même être réalisée une fois les fibres séchées, naturellement ou non.

[0401] La ou les étape(s) de séchage du procédé de l'invention peu(ven)t être mise(s) en œuvre avec un dispositif de séchage tel qu'un casque, un sèche-cheveux, un fer à lisser ou un climazon.

[0402] Lorsque la ou les étape(s) de séchage est(sont) mise(s) en œuvre avec un casque ou un sèche-cheveux, la température du séchage peut aller de 40°C à 110°C, de préférence de 50°C à 90°C.

[0403] Le procédé peut également comprendre après l'application d'une ou plusieurs des compositions **(A)**, **(A0)**, **(A1)**, **(A2)**, **(B1)**, **(B2)** et **(C)** une étape de traitement

thermique des fibres kératiniques à l'aide d'un moyen de chauffage à une température d'au moins 120°C.

[0404] De préférence, l'étape de traitement thermique est réalisée à une température allant de 120°C à 230°C, plus préférentiellement de 150°C à 210°C, encore plus préférentiellement de 160°C à 210°C, mieux de 180°C à 210°C.

[0405] Avantageusement, le moyen de chauffage est choisi parmi un fer à lisser, un fer à cranter ou à friser, un fer à vapeur et un peigne chauffant, de préférence un fer à lisser, un fer à cranter ou à friser ou un fer à vapeur, plus préférentiellement un fer à lisser.

[0406] Avantageusement, le moyen de chauffage est un fer à lisser, un fer à cranter ou à friser ou un fer à vapeur. Selon ce mode de réalisation, le moyen de chauffage est appliqué sur des cheveux secs, c'est-à-dire des cheveux préalablement séchés à l'air ou à l'aide d'un dispositif de type sèche-cheveux ou casque chauffant dont la température est inférieure à 120°C.

[0407] Plus préférentiellement, l'étape de traitement thermique à l'aide d'un moyen de chauffage étant un fer à lisser, un fer à cranter ou à friser ou un fer à vapeur, de préférence un fer à lisser, est réalisée à une température allant de 120° à 230, notamment de 150°C à 210°C, encore plus préférentiellement de 160°C à 210°C, mieux de 180°C à 210°C.

[0408] De préférence, la durée de traitement thermique des cheveux à l'aide d'un moyen de chauffage étant un fer à lisser, un fer à cranter ou à friser ou un fer à vapeur, de préférence un fer à lisser, va de 100 millisecondes à 2 minutes, plus préférentiellement de 500 millisecondes à 1 minute, plus préférentiellement encore de 1 seconde à 30 secondes, encore mieux de 3 secondes à 20 secondes, voire de 4 secondes à 10 secondes. Cette étape de traitement thermique peut être répétée plusieurs fois sur chaque mèche de cheveux.

[0409] Le moyen de chauffage étant un fer à lisser, un fer à cranter ou à friser ou un fer à vapeur, de préférence un fer à lisser, peut être appliqué sur les cheveux par touches séparées successives de quelques secondes, ou par déplacement ou glissement progressif le long des fibres kératiniques telles que les cheveux.

[0410] De préférence, l'application du moyen de chauffage étant un fer à lisser, un fer à cranter ou à friser ou un fer à vapeur, de préférence un fer à lisser, se fait en mouvement continu de la racine à la pointe des cheveux, en un ou plusieurs passages.

[0411] Après ces étapes, un rinçage et/ou un shampooing terminal peut éventuellement être réalisé.

Composition particulière

[0412] Selon un deuxième aspect, la présente invention a pour objet une composition **(A0)** comprenant :

- une dispersion aqueuse **(D)** telle que définie précédemment ; et

- un ou plusieurs agents(s) réticulant(s) tels que définis précédemment ; et
- un ou plusieurs agent(s) colorant(s) tels que définis précédemment ; et
- un ou plusieurs composé(s) métallique(s) tels que définis précédemment.

[0413] Kit ou dispositif à plusieurs compartiments

[0414] Selon un troisième aspect, la présente invention a pour objet un kit ou dispositif à plusieurs compartiments séparés comprenant :

▪ dans un premier compartiment : une composition **(A1)** comprenant :

- une dispersion aqueuse **(D)** telle que définie précédemment ; et
- éventuellement un ou plusieurs agent(s) colorant(s) tels que définis précédemment ; et
- éventuellement un ou plusieurs composé(s) métallique(s) tels que définis précédemment ; et

▪ dans un deuxième compartiment distinct du premier : la composition **(B1)** comprenant :

- un ou plusieurs agent(s) réticulant(s) tels que définis précédemment ; et
- éventuellement un ou plusieurs agent(s) colorant(s) tels que définis précédemment ; et
- éventuellement un ou plusieurs composé(s) métallique(s) tels que définis précédemment ;

étant entendu que :

- au moins une des compositions **(A1)** ou **(B1)**, de préférence la composition **(A1)** comprend un ou plusieurs agent(s) colorant(s) tels que définis précédemment ; et
- au moins une des compositions **(A1)** ou **(B1)**, de préférence la composition **(B1)** comprend un ou plusieurs composé(s) métallique(s) tels que définis précédemment ;

ou

▪ dans un premier compartiment : une composition **(A2)** comprenant :

- une dispersion aqueuse **(D)** telle que définie précédemment ; et
- éventuellement un ou plusieurs agent(s) colorant(s) tels que définis précédemment ; et

▪ dans un deuxième compartiment distinct du premier : une composition **(B2)** comprenant :

- un ou plusieurs agent(s) réticulant(s) tels que définis précédemment ; et
- éventuellement un ou plusieurs agent(s) colorant(s) tels que définis précédemment ; et

▪ dans un troisième compartiment distinct du premier et du deuxième : une composition **(C)** comprenant :

- un ou plusieurs composé(s) métallique(s) tels que définis précédemment ; et
- éventuellement un ou plusieurs agent(s) colorant(s) tels que définis précédemment ;

étant entendu que :

- au moins une des compositions **(A2)**, **(B2)** ou **(C)**, de préférence au moins une des compositions **(A2)** ou **(C)**, plus préférentiellement la composition **(A2)** comprend un ou plusieurs agent(s) colorant(s) tels que définis précédemment.

Exemples

[0415] Les exemples qui suivent permettent de mieux comprendre l'invention sans toutefois présenter un caractère limitatif. Dans les exemples qui suivent, sauf indications contraires, toutes les quantités sont indiquées en pourcentage massique par rapport au poids total de la composition.

[0416] **Exemple A : Préparation d'une dispersion aqueuse 1 conforme à l'invention à base du système polyvinylpyrolidone/acrylate de méthyle/méthacrylate d'acetoacetoxyethyle (2/88/10)**

[0417] Dans un réacteur de 1 litre piloté, le pied de cuve est composé de 5 g de Poly 1-Vinyl-2-pyrrolidinone, de 150 g d'éthanol, 350 g d'eau et 1,2 g d'amorceur KPS. Le milieu est dégazé à l'argon puis chauffé à 80 °C sous agitation (150 rpm).

[0418] Une fois le pied de cuve à la température de 80 °C, un mélange de 25 g de méthacrylate d'acétoacetoxyéthyle et de 220 g d'acrylate de méthyle est introduit par une coulée d'une heure avec une pompe pilotée.

[0419] La réaction est poursuivie 7 heures à 80 °C puis laissée refroidir à température ambiante. Ensuite, le milieu réactionnel est strippé en distillant totalement l'éthanol pour récupérer la dispersion aqueuse possédant 39,5 % en poids d'extrait sec par rapport au poids total de la dispersion aqueuse.

[0420] Le polymère en dispersion aqueuse est caractérisé par chromatographie par perméation de gel (GPC). Les résultats sont détaillés dans le tableau ci-dessous.

[0421]

Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Ip
12400	138800	11,19

[0422] **Exemple B : Préparation d'une dispersion aqueuse 2 conforme à l'invention à base du système polyvinylpyrolidone/acrylate d'isobornyle/acrylate 2-éthylhexyle/méthacrylate d'acetoacetoxyethyle (2/59/29/10)**

[0423] Dans un réacteur de 1 litre piloté, le pied de cuve est composé de 5 g de Poly 1-Vinyl-2-pyrrolidinone, de 150 g d'éthanol, 350 g d'eau et 1,2 g d'amorceur KPS. Le milieu est dégazé à l'argon puis chauffé à 80 °C sous agitation (150 rpm).

[0424] Une fois le pied de cuve à la température de 80 °C, un mélange de 25 g de méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle, de 147,5 g d'acrylate d'isobornyle et de 72,5 g d'acrylate de 2-éthylhexyle est introduit par une coulée d'une heure avec une pompe pilotée.

[0425] La polymérisation est poursuivie 7 heures à 80 °C puis laissée refroidir à température

ambiante. Ensuite, le milieu réactionnel est strippé en distillant totalement l'éthanol.

[0426] Au final, le polymère se présente sous la forme d'une dispersion aqueuse possédant 43 % en poids d'extrait sec par rapport au poids total de la dispersion aqueuse.

[0427] Le polymère en dispersion aqueuse est caractérisé par GPC. Les résultats sont détaillés dans le tableau ci-dessous.

[0428]

Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Ip
18400	138200	7,51

[0429] **Exemple C : Préparation d'une dispersion aqueuse 3 conforme à l'invention à base du système polyvinylpyrolidone/méthacrylate de butyle/métacrylate PDMS 12K/méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle (2/83/5/10)**

[0430] Dans un réacteur de 1 litre piloté, le pied de cuve est composé de 5 g de Poly 1-Vinyl-2-pyrrolidinone, de 150 g d'éthanol, 350 g d'eau et 1,2 g d'amorceur KPS. Le milieu est dégazé à l'argon puis chauffé à 80 °C sous agitation (150 rpm).

[0431] Une fois le pied de cuve à la température de 80 °C (consigne sur le milieu réactionnel), un mélange de 25 g de méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle, de 207,5 g de méthacrylate de butyle et de 12,5 g de méthacrylate de PDMS 12K est introduit par une coulée d'une heure avec une pompe pilotée.

[0432] La polymérisation est poursuivie 7 heures à 80 °C puis laissée refroidir à température ambiante. Ensuite, le milieu réactionnel est strippé en distillant totalement l'éthanol.

[0433] Au final, le polymère se présente sous la forme d'une dispersion aqueuse possédant 39 % en poids d'extrait sec par rapport au poids total de la dispersion aqueuse.

[0434] **Exemple D : Préparation d'une dispersion aqueuse 4 conforme à l'invention à base du système polyvinylpyrolidone/acrylate de méthyle/métacrylate de stéaryle/ méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle (2/68/20/10)**

[0435] Dans un réacteur de 1 litre piloté, le pied de cuve est composé de 5 g de Poly 1-Vinyl-2-pyrrolidinone, de 150 g d'éthanol, 350 g d'eau et 1,2 g d'amorceur KPS. Le milieu est dégazé à l'argon puis chauffé à 80 °C sous agitation (150 rpm).

[0436] Une fois le pied de cuve à la température de 80 °C (consigne sur le milieu réactionnel), un mélange de 25 g de méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle, de 170 g d'acrylate de méthyle et de 50 g de méthacrylate de stéaryle est introduit par une coulée d'une heure avec une pompe pilotée.

[0437] La polymérisation est poursuivie 7 heures à 80 °C puis laissée refroidir à température ambiante. Ensuite, le milieu réactionnel est strippé en distillant totalement l'éthanol.

[0438] Au final, le polymère se présente sous la forme d'une dispersion aqueuse possédant 44 % en poids d'extrait sec par rapport au poids total de la dispersion aqueuse.

[0439] Le polymère en dispersion aqueuse est caractérisé par GPC. Les résultats sont détaillés dans le tableau ci-dessous.

[0440]

Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Ip
319 200	53 000	6

[0441] **Exemple E : Préparation d'une dispersion aqueuse 5 conforme à l'invention à base du système polyvinylpyrolidone/méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle (10/90)**

[0442] Dans un réacteur de 1 litre piloté, le pied de cuve est composé de 25 g de Poly 1-Vinyl-2-pyrrolidinone, de 150 g d'éthanol, 350 g d'eau et 1,2 g d'amorceur KPS. Le milieu est dégazé à l'argon puis chauffé à 80 °C sous agitation (150 rpm).

[0443] Une fois le pied de cuve à la température de 80 °C (consigne sur le milieu ré-actionnel), un mélange de 225 g de méthacrylate d'acetoacetoxyethyle, est introduit par une coulée d'une heure avec une pompe pilotée.

[0444] La polymérisation est poursuivie 7 heures à 80 °C puis laissée refroidir à température ambiante. Ensuite, le milieu réactionnel est strippé en distillant totalement l'éthanol.

[0445] Au final, le polymère se présente sous la forme d'une dispersion aqueuse possédant 44 % en poids d'extrait sec par rapport au poids total de la dispersion aqueuse.

Exemples 1 à 9

Compositions testées

[0446] Les compositions suivantes ont été préparées puis utilisées dans les exemples qui suivent. Les quantités sont données en g pour 100 g de composition.

Compositions (A1)

[0447] [Tableaux1]

Ingrédients	**A1**
Dispersion aqueuse de l'exemple B	15 (M.A.)
Oxyde de fer rouge, CI 77491	6
Eau	Qsp 100

Compositions (B1) et (B2)

[0448] [Tableaux2]

Ingrédients	**B1**	**B2**
Chitosan (Kiosmetine CSG commercialisé par la société Kitozyme)	5	-
Bis-Cetearyl Amodimethicone (Silsoft AX commercialisé par la société Momentive)	8	-
(Mercaptopropyl)Methylsiloxane - Dimethylsiloxane Copolymers (SMS-042 commercialisé par la société Gelest)	-	8
Acide acétique	2	-
Cetyl PEG/PPG-10/1 Dimethicone (Abil EM 90 commercialisé par la société Evonik Goldschmidt)	1	-
Eau	70	-
Isododécane	Qsp 100	Qsp 100

Compositions (C1), (C2) et (C3)

[0449] [Tableaux2]

Ingrédients	**C1**	**C2**	**C3**
Aluminium acétate basique (CAS# 142-03-0 commercialisé par la société Sigma-Aldrich)	5	-	-
Zirconium propoxyde (CAS# 23519-77-9 commercialisé par la société Sigma-Aldrich)	-	5	-
Titanium butoxyde (CAS# 5593-70-4 commercialisé par la société Sigma-Aldrich)	-	-	5
Ethanol absolu	Qsp 100	Qsp 100	Qsp 100

Protocole d'application

[0450] Le protocole d'application mis en œuvre dans les exemples suivants comprend l'application soit de deux compositions distinctes soit de trois compositions distinctes.

[0451] Protocole d'application N°1 (avec deux compositions distinctes)

[0452] Le protocole d'application avec deux compositions distinctes comprend les étapes suivantes :

- Application sur une mèche de cheveux secs de la composition (Ax) selon un rapport de bain de 0,5 g de composition (Ax)/ g de cheveux ; puis
- Séchage de la mèche au sèche-cheveux ; puis
- Application sur la mèche de la composition (Bx) selon un rapport de bain de 0,5 g de composition (Bx) / g de cheveux ; puis
- Séchage de la mèche au sèche-cheveux.

[0453] Protocole d'application N°2 (avec trois compositions distinctes)

[0454] Le protocole d'application avec trois compositions distinctes comprend les étapes suivantes :

-Application sur une mèche de cheveux secs de la composition (Cx) selon un rapport de bain de 0,5 g de composition (Cx) / g cheveux ; puis

- Application sur la mèche de la composition (Ax) selon un rapport de bain de 0,5 g de composition (Ax) / g de cheveux ; puis
- Séchage de la mèche au sèche-cheveux ; puis
- Application sur la mèche de la composition (Bx) selon un rapport de bain de 0,5 g de composition (Bx) / g de cheveux ; puis
- Séchage de la mèche au sèche-cheveux.

Protocole de shampooing

[0455] Les évaluations de résistance au shampooing ont été conduites selon le protocole de shampooing suivant, 24h après application des compositions selon le protocole d'application décrit précédemment :

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.

Un shampooing standard (Garnier Ultra Doux) est appliqué de manière homogène sur les mèches colorées à raison de 0,4g de shampooing 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.

Les mèches de cheveux sont ensuite placées dans un verre de montre et laissées reposer pendant 1 minute.

Ensuite, les mèches de cheveux sont rincées à l'eau en passant les mèches entre les doigts (15 passages). Les mèches de cheveux sont ensuite essorées entre deux doigts avant le shampooing suivant.

Une fois que les épreuves de plusieurs shampooings sont effectuées, les mèches de cheveux sont peignées et séchées au sèche-cheveux.

[0456] **Évaluation de la rémanence de la couleur au shampooing**

[0457] La rémanence de la couleur des mèches a été évaluée dans le système CIE L*a*b*, au moyen d'un spectrophotomètre Minolta CM-3610d.

Dans ce système L* a* b*, L* représente l'intensité de la couleur, a* indique la nuance de la couleur sur l'axe de couleur vert/rouge et b* la nuance de la couleur sur l'axe de couleur bleu/jaune. Plus la valeur de L* est faible, plus la couleur est foncée ou très intense. Plus la valeur de a* est élevée plus la nuance est rouge et plus la valeur de b* est élevée plus la nuance est jaune.

[0458] La rémanence de la coloration est évaluée par l'écart de couleur $\Delta E_{rémanence}$ entre les mèches colorées avant shampooing, puis après avoir subi 8 shampooings selon le protocole décrit ci-dessus. Plus la valeur de $\Delta E_{rémanence}$ est faible, plus la couleur est rémanente aux shampooings.

La valeur de $\Delta E_{rémanence}$ est calculée selon l'équation suivante :

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

[0459] Dans cette équation, L*, a* et b* représentent les valeurs mesurées après coloration des cheveux et après avoir subi des shampooings et L_0*, a_0* et b_0* représentent les valeurs mesurées après coloration des cheveux mais avant shampooing.

[0460] **Exemples 1 à 3 (Mèches de cheveux naturels à 90% blancs (90% BN))**

[0461] Les compositions et le protocole mis en œuvre dans chacun des exemples 1 à 3 ainsi que les valeurs de rémanence de la coloration mesurées sont résumés dans le tableau ci-après. Les mèches de cheveux utilisées dans les exemples 1 à 3 sont des mèches de cheveux de type cheveux naturels à 90% blanc (également nommé 90% BN).

Mesures colorimétriques :

[0462] [Tableaux3]

Exemples	**Compositions/ Protocole**	**L_0***	**a_0***	**b_0***	**L***	**a***	**b***	**$\Delta E_{rémanence}$**
Exemple 1 (Invention)	C1/A1/B1 Protocole N°2	34,21	26,84	20,45	41,12	17,03	14,57	13,36
Exemple 2 (Invention)	C2/A1/B1 Protocole N°2	33,82	27,88	21,75	37,44	22,83	17,85	7,34
Exemple 3 (Invention)	C3/A1/B1 Protocole N°2	34,06	26,82	19,95	39,16	21,93	17,1	7,62

[0463] Le procédé de coloration selon l'invention permet d'obtenir une bonne rémanence de la coloration sur cheveux naturels. De plus, les cheveux traités par le procédé selon l'invention apparaissent individualisés après traitement et à 8 shampooings et leur toucher est agréable.

[0464] **Exemples 4 à 6 (Mèches de cheveux sensibilisés de solubilité alcaline de 20 (SA20))**

[0465] Les compositions et le protocole mis en œuvre dans chacun des exemples 4 à 6 ainsi que les valeurs de rémanence de la coloration mesurées sont résumés dans le tableau ci-après. Les mèches de cheveux utilisées sont des mèches de cheveux sensibilisés de solubilité alcaline de 20 (SA20).

Mesures colorimétriques :

[0466] [Tableaux4]

Exemples	**Compositions/ Protocole**	**L_0***	**a_0***	**b_0***	**L***	**a***	**b***	**$\Delta E_{rémanence}$**
Exemple 4 (Invention)	C1/A1/B1 Protocole N°2	30,6	29,46	23,27	43,96	17,75	23,34	17,77
Exemple 5 (Invention)	C3/A1/B1 Protocole N°2	30,6	29,46	23,27	39,81	21,75	20,89	12,24
Exemple 6 (Invention)	C3/A1/B2 Protocole N°2	30,5	28,08	21,4	37,2	23,06	20,48	8,42

[0467] Le procédé de coloration selon l'invention permet d'obtenir une bonne rémanence de la coloration sur cheveux sensibilisés de solubilité alcaline de 20 (SA 20).

[0468] **Exemples 7 à 9 : Mesure de la sélectivité de la coloration**

[0469] La sélectivité de la coloration est la variation de la couleur entre des cheveux naturels et des cheveux permanentés. Les cheveux naturels sont représentatifs de la nature des cheveux à la racine alors que les cheveux permanentés sont représentatifs de la nature des cheveux à la pointe.

La sélectivité est évaluée dans le système CIE L*a*b*, au moyen d'un spectrophotomètre Minolta CM-3610d.

Dans ce système L* a* b*, L* représente l'intensité de la couleur, a* indique la nuance de la couleur sur l'axe de couleur vert/rouge et b* la nuance de la couleur sur l'axe de couleur bleu/jaune.

[0470] $\Delta E_{sélectivité}$, qui est la variation de la couleur entre les cheveux naturels et les cheveux permanentés, est calculée à partir de l'équation suivante :

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

[0471] Dans cette équation, L*, a* et b* représentent les valeurs mesurées après coloration des cheveux naturels et L_0*, a_0* et b_0* représentent les valeurs mesurées après coloration des cheveux permanentés. Plus la valeur de $\Delta E_{sélectivité}$ est faible, plus la sélectivité est faible et la coloration uniforme le long des cheveux.

[0472] Les compositions et le protocole mis en œuvre dans chacun des exemples 7 à 9 ainsi que les valeurs de sélectivité de la coloration mesurées sont résumés dans le tableau ci-après. Les mèches de cheveux utilisées sont des mèches de cheveux de type cheveux naturels à 90% blanc (également nommé 90% BN) et des mèches de cheveux à 90% blancs sensibilisés permanentés.

Mesure de sélectivité :

[0473] [Tableaux5]

Exemples	**Compositions/ Protocole**	**L_0***	**a_0***	**b_0***	**L***	**a***	**b***	**$\Delta E_{sélectivité}$**
Exemple 7	C1/A1/B1 Protocole N°2	35,17	25,15	20,16	34,21	26,84	20,45	1,96
Exemple 8	C2/A1/B1 Protocole N°2	32,22	26,22	20,03	33,82	27,88	21,75	2,88
Exemple 9	C3/A1/B1 Protocole N°2	33,56	26.26	20.00	34,06	26,82	19,95	0.75

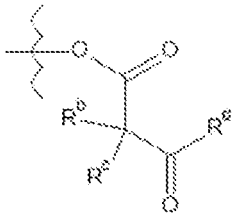
[0474] La coloration obtenue par le procédé selon la présente invention est peu sélective.

Revendications

[Revendication 1] Procédé de coloration des fibres kératiniques comprenant les étapes i) à iv) suivantes :

i) application sur les fibres kératiniques d'une dispersion aqueuse **(D)** comprenant :

a) au moins un (co)polymère possédant au moins un motif acétoacétate de formule **(I)** :



(I)

dans laquelle :

- $\mathbf{R^b}$ et $\mathbf{R^c}$, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C_1-C_4) alkyle, linéaire ou ramifié, avec de préférence $\mathbf{R^b}$ et $\mathbf{R^c}$ représentant un atome d'hydrogène ; et
- $\mathbf{R^d}$ représente un groupe (C_1-C_4) alkyle, linéaire ou ramifié, et de préférence un groupe méthyle ;
- le symbole :



figure la liaison covalente établie entre le motif de formule **(I)** et le reste du (co)polymère ;

b) au moins une polyvinylpyrrolidone ; et

c) de l'eau ;

ii) application sur les fibres kératiniques d'au moins un agent réticulant choisi parmi :

a') les composés aminés choisis parmi les composés polyaminés ayant au moins deux groupes amine primaire et/ou amine secondaire, les aminoalcoxysilanes, et leurs mélanges ; et/ou

b') les composés hydroxylés organiques ou inorganiques, polymériques ou non, de préférence organiques ou siliconés, choisis parmi les composés polyhydroxylés ayant au moins deux groupes hydroxyles; et/ou

c') les composés thiolés, organiques ou inorganiques, polymériques ou non, de préférence organiques ou siliconés, choisis parmi les composés

polythiolés ayant au moins deux groupes thiols ; et/ou
d') les composés (poly)carbonylés tels que le téréphtaldéhyde ; et/ou
e') les composés (poly)acrylates tels que le triméthylolpropane tri-acrylate ; et
iii) application sur les fibres kératiniques d'au moins un agent colorant choisi parmi les colorants directs, les colorants d'oxydation, les pigments et leurs mélanges ; et
iv) application sur les fibres kératiniques d'au moins un composé métallique choisi parmi :
α) les sels métalliques choisis parmi les sels de métaux alcalins, les sels de métaux alcalino-terreux tels que les sels de magnésium, les sels de métaux de transition, les sels de métaux de post transition tels que les sels d'aluminium ou d'étain, les sels de metalloïdes tels que les sels de bore, leurs hydrates et leurs mélanges ; et/ou
β) les alcoxydes métalliques de formules **(Ia)**, **(Ib)**, **(Ic)** et **(Id)** suivantes et leurs mélanges :

$M\text{-}(OR_1)_n$ **(Ia)**

$R\text{-}M\text{-}(OR_1)_{n-1}$ **(Ib)**

$(R_1O)_{n-1}\text{-}M\text{-}R''\text{-}M'\text{-}(OR_1')_{n'-1}$ **(Ic)**

$R\text{-}M(R')\text{-}(OR_1)_{n-2}$ **(Id)**

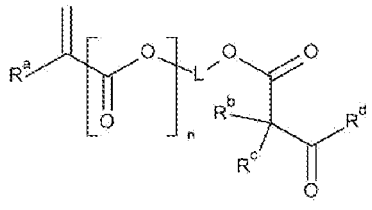
Formules **(Ia)**, **(Ib)**, **(Ic)** et **(Id)** dans lesquelles:
- **M** et **M'**, identiques ou différents, représentent un atome choisi parmi les métaux alcalino-terreux, les métaux de transition tels que le titane ou le zirconium, les métaux de la famille des lanthanides, les métaux de post transition tels que l'aluminium ou l'étain et les métalloïdes tels que le bore ; de préférence les métaux de transition tels que le titane ou le zirconium et de post transition tels que l'aluminium;
- **n** et **n'** représentent respectivement les valences des atomes représentés par **M** et **M'** ;
- $\mathbf{R_1}$ et $\mathbf{R'_1}$ identiques ou différents, représentent un groupe hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, ledit groupe hydrocarboné étant éventuellement interrompu par 1 à 20 hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, notamment O ou N ; et/ou ledit groupe hydrocarboné étant éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy ou carbonyle ;
- **R** et **R'**, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou

insaturé, ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 2 à 20 atomes de carbone, éventuellement interrompu par 1 à 20 hétéroatomes choisis parmi O, N, S et/ou P, notamment O ou N et/ou ledit groupe hydrocarboné étant éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy ou carbonyle ;

- **R''** représente -O-, -NR_2-, -S- ou un groupe divalent hydrocarboné, linéaire, cyclique ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 2 à 20 atomes de carbone, éventuellement interrompu par 1 à 20 hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P notamment O ou N, avec $\mathbf{R_2}$ représentant un groupe hydrocarboné, linéaire, cyclique ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 2 à 20 atomes de carbone ;

étant entendu que les étapes i) à iv) sont mises en œuvre séparément ou au moins deux des étapes i) à iv) sont mises en œuvre simultanément.

[Revendication 2] Procédé selon la revendication précédente, dans lequel le ou les (co)polymère(s) sont obtenus par polymérisation de monomères **M**, identiques ou différents, dont au moins des monomères à motif(s) acétoacétate, avec de préférence le ou les monomères à motif(s) acétoacétate étant choisis parmi les monomères de formule **(II)** suivante :



(II)

dans laquelle :

- $\mathbf{R^a}$ représente un atome d'hydrogène ou un groupe (C_1-C_4) alkyle, linéaire ou ramifié, et de préférence est un groupe méthyle ;
- $\mathbf{R^b}$ et $\mathbf{R^c}$, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C_1-C_4) alkyle, linéaire ou ramifié, et de préférence $\mathbf{R^b}$ et $\mathbf{R^c}$ représentent un atome d'hydrogène,
- $\mathbf{R^d}$ représente un groupe (C_1-C_4) alkyle, linéaire ou ramifié, et de préférence est un groupe méthyle ;
- **L** représente un groupe (C_1-C_{30}) alkylène, linéaire ou ramifié, ou cycloalkylène, particulièrement en (C_1-C_{20}) alkylène, de préférence en (C_2-C_6) alkylène, tel que éthylène ;
- **n** est égal à 0 ou 1, et de préférence 1 ;

en particulier parmi le méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle, les acé-

toacétates d'allyle en C_1-C_{20} linéaires ou ramifiés, et leurs mélanges, et plus particulièrement avec les monomères **M** comprenant au moins le méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle.

[Revendication 3] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le ou les (co)polymère(s) sont des copolymères obtenus par polymérisation :

a) de 0,1 à 99,9 % en poids de monomères à motifs acétoacétate, identiques ou différents, par rapport au poids total de monomères, et

b) de 0,1 à 99,9 % en poids de monomères **M'**, identiques ou différents, dénués de motif acétoacétate, par rapport au poids total de monomères.

[Revendication 4] Procédé selon la revendication précédente, dans lequel le ou les monomères **M'** sont choisis parmi :

a) les monomères (alkyl)(méth)acrylates de (C_1-C_{20})alkyle, de formule **(F1)** :

$H_2C=CR-C(O)-OR_1$ (F1)

dans laquelle :

- **R** représente un atome d'hydrogène, ou un groupe (C_1-C_4)alkyle, linéaire ou ramifié, de préférence méthyle ; et
- $\mathbf{R_1}$ représente un groupe alkyle en C_1-C_{20} linéaire ou ramifiée, en particulier choisi parmi le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'éthyle, le (méth)acrylate de n-propyle, le (méth)acrylate d'isopropyle, le (méth)acrylate de n-butyle, le (méth)acrylate de tertio-butyle, le (méth)acrylate de 2-éthylhexyle, le (méth)acrylate de stéaryle, et tout particulièrement le (meth)acrylate de méthyle tel que l'acrylate de méthyle, le(méth)acrylate de 2-éthylhexyle tel que l'acrylate de 2-éthylhexyle, le (méth)acrylate de n-butyle tel que le méthacrylate de n-butyle, et le (méth)acrylate de stéaryle tel que méthacrylate de stéaryle,

b) les monomères (alkyl)(méth)acrylates à groupe cyclique de formule **(F2)** :

$H_2C=CR-C(O)-OR_2$ (F2)

dans laquelle :

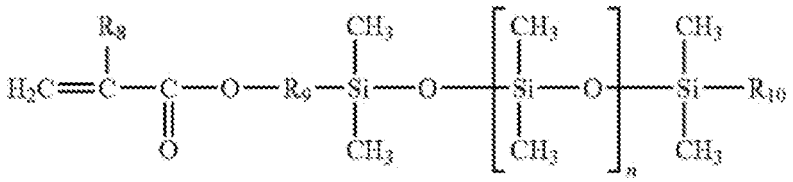
- **R** représente un atome d'hydrogène, ou un groupe (C_1-C_4) alkyle, linéaire ou ramifié ; et
- $\mathbf{R_2}$ représente un groupe alkyle cyclique ayant de 8 à 30 atomes de carbone, et tout particulièrement le (méth)acrylate d'isobornyle tel que

l'acrylate d'isobornyle ; et

c) les macromonomères (méth)acrylates siliconés, en particulier ceux dont les homopolymères présentent une température de transition vitreuse (Tg) inférieure ou égale à 25 °C, notamment allant de -100 °C à 25 °C, de préférence allant de -90 °C à 0 °C.

[Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le ou les (co)polymère(s) sont choisis parmi :

- les copolymères obtenus par polymérisation d'au moins un monomère à motif(s) acétoacétate, ACAC, en particulier le méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle avec un ou plusieurs monomères de formule **(F1)** telle que définie dans la revendication 4, identiques ou différents, notamment dans un ratio massique monomères ACAC/monomères **(F1)** allant de 99/1 à 1/99, notamment de 95/5 à 5/95, plus particulièrement de 0,05 à 19 ;
- les copolymères obtenus par polymérisation d'au moins un monomère à motif(s) acétoacétate, ACAC, en particulier le méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle avec un ou plusieurs monomères de formule **(F2)** telle que définie dans la revendication 4, en particulier l'acrylate d'isobornyle, notamment dans un ratio massique monomères ACAC/ monomères **(F2)** allant de 99/1 à 1/99, notamment de 95/5 à 5/95 ;
- les copolymères obtenus par polymérisation d'au moins un monomère à motif(s) acétoacétate, ACAC, en particulier le méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle avec un ou plusieurs macromonomères siliconés notamment de formule **(F3)** :



(F3)

dans laquelle :

- $\mathbf{R_8}$ désigne un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle, de préférence méthyle ;
- $\mathbf{R_9}$ désigne un groupe hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, de préférence linéaire, ayant de 1 à 10 atomes de carbone et contenant éventuellement une ou deux liaisons éther -O- ; de préférence éthylène, propylène ou butylène ;
- $\mathbf{R_{10}}$ désigne un groupe alkyle linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 10

atomes de carbone, notamment de 2 à 8 atomes de carbone ; de préférence méthyle, éthyle, propyle, butyle ou pentyle ; et
- **n** désigne un nombre entier allant de 1 à 300, préférentiellement allant de 3 à 200, en particulier avec un ratio massique monomères ACAC/ macromonomères siliconés notamment de formule **(F3)** allant de 99/1 à 1/99, notamment de 95/5 à 5/95 ;
- les copolymères obtenus par polymérisation d'au moins un monomère à motif(s) acétoacétate, ACAC, en particulier le méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle avec au moins un monomère de formule **(F1)** telle que définie dans la revendication 4 et au moins un monomère de formule **(F2)** telle que définie dans la revendication 4, notamment dans un ratio massique monomères ACAC/monomères **(F1)** + **(F2)** allant de 99/1 à 1/99, et un ratio massique monomères **(F1)**/monomères **(F2)** allant de 0,1/99,9 à 99,9/0,1, notamment de 1/99 à 99/1 ;
- les copolymères obtenus par polymérisation d'au moins un monomère à motif(s) acétoacétate, ACAC, en particulier le méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle avec au moins un monomère de formule **(F1)** telle que définie dans la revendication 4 et au moins un macromonomère (méth)acrylate siliconé en particulier de formule **(F3)** telle que définie précédemment, notamment dans un ratio massique monomères ACAC/ (monomères **(F1)** + macromonomères siliconés notamment de formule **(F3)** allant de 99/1 à 1/99, et un ratio massique monomères **(F1)** / macromonomères siliconés notamment de formule **(F3)** allant de 99/1 à 1/99 ;
- les copolymères obtenus par polymérisation d'au moins un monomère à motif(s) acétoacétate, ACAC, en particulier le méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle avec au moins un monomère de formule **(F2)** telle que définie dans la revendication 4 et au moins un macromonomère (méth)acrylate siliconé notamment de formule **(F3)** telle que définie précédemment, en particulier un méthacrylate de PDMS, notamment dans un ratio massique monomères ACAC/monomères **(F2)** + macromonomères siliconés notamment de formule **(F3)** 99/1 à 1/99 et un ratio massique monomères **(F2)**/macromonomères siliconés notamment de formule **(F3)** allant de 99 /1 à 1/99 ;
- les copolymères obtenus par polymérisation d'au moins un monomère à motif(s) acétoacétate, ACAC, en particulier le méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle avec au moins un monomère de formule **(F1)** telle que définie dans la revendication 4, au moins un monomère de formule

(F2) telle que définie dans la revendication 4 et au moins un macromonomère (méth)acrylate siliconé notamment de formule **(F3)** telle que définie précédemment; avec un ratio massique monomères ACAC/ monomères **(F1)** + **(F2)** + macromonomères siliconés allant de 1/99 à 99/1, et en particulier un pourcentage massique monomères **(F1)** / (monomères **(F1)** + **(F2)** + macromonomères siliconés) x 100 allant de 0,5 à 99 %, et/ou un ratio massique **(F1)**/monomères **(F2)** allant de 0,5/99,5 à 99,5/0,5, et/ou un ratio massique monomères **(F1)** / macromonomères siliconés **(F3)** allant de 0,5/20 à 99/0,5.

[Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la dispersion aqueuse **(D)** comprend de 0,1 à 20% en poids, de préférence de 0,3 à 19% en poids, plus préférentiellement de 0,5 à 15% en poids, encore plus préférentiellement de 1,5 à 15% en poids de polyvinylpyrrolidone(s), par rapport au poids total en matière sèche de la dispersion **(D)**.

[Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la dispersion aqueuse **(D)** est obtenue par polymérisation de :

- méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle en présence de polyvinylpyrrolidone, de préférence dans un rapport massique polyvinylpyrolidone/méthacrylate d'acetoacetoxyethyle de 10/90 ;
- acrylate de méthyle et méthacrylate d'acetoacetoxyethyle en présence de polyvinylpyrrolidone, de préférence dans un rapport massique polyvinylpyrolidone/acrylate de méthyle/méthacrylate d'acetoacetoxyethyle de 2/88/10 ; ou
- acrylate d'isobornyle, acrylate 2-éthylhexyle et méthacrylate d'acetoacetoxyethyle en présence de polyvinylpyrrolidone, de préférence dans un rapport massique polyvinylpyrolidone/acrylate d'isobornyle/acrylate 2-éthylhexyle/méthacrylate d'acetoacetoxyethyle de 2/59/29/10 ; ou
- méthacrylate de butyle, métacrylate PDMS 12K et méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle en présence de polyvinylpyrrolidone, de préférence dans un rapport massique polyvinylpyrolidone/ méthacrylate de butyle/métacrylate PDMS 12K/ méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle de 2/83/5/10 ; ou
- acrylate de méthyle, méthacrylate de stéaryle et méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle en présence de polyvinylpyrrolidone, de préférence dans un rapport massique polyvinylpyrolidone/acrylate de méthyle/méthacrylate de stéaryle/méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle de

2/68/20/10.

[Revendication 8] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le ou les agent(s) réticulant(s) sont choisis parmi :
a') les composés aminés choisis parmi les composés polyaminés ayant au moins deux groupes amine primaire et/ou amine secondaire, de préférence choisis parmi les chitosanes, la bis-cetearyl amodimethicone et leurs mélanges ; et/ou
c') les composés thiolés, organiques ou inorganiques, polymériques ou non, de préférence organiques ou siliconés, choisis parmi les composés polythiolés ayant au moins deux groupes thiols, de préférence choisis parmi les polydiméthylsiloxanes comportant au moins deux groupes thiols.

[Revendication 9] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le ou les composé(s) métallique(s) sont choisis parmi α) les sels métalliques choisis parmi les sels de métaux alcalins, les sels de métaux alcalino-terreux tels que les sels de magnésium, les sels de métaux de transition, les sels de métaux de post transition tels que les sels d'aluminium ou d'étain, les sels de metalloïdes tels que les sels de bore, leurs hydrates et leurs mélanges, les sels métalliques étant de préférence organiques, plus préférentiellement choisis parmi les citrates, les lactates, les glycolates, les gluconates, les acétates, les propionates, les fumarates, les oxalates, les glycinates, les tartrates, les acétylacétonates, leurs hydrates, et leurs mélanges, encore plus préférentiellement choisis parmi les acétates, les lactates, les acétylacétonates, et leurs mélanges, le plus préférentiellement choisis parmi l'acétate d'aluminium, le lactate d'aluminium, l'acétylacétonate d'aluminium, et leurs mélanges, et mieux choisis parmi l'acétate d'aluminium basique, le lactate d'aluminium, l'acétylacétonate d'aluminium, et leurs mélanges.

[Revendication 10] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le ou les composé(s) métallique(s) sont choisis parmi β) les alcoxydes métalliques de formules **(Ia)**, **(Ib)**, **(Ic)** et **(Id)** suivantes et leurs mélanges :

$M\text{-}(OR_1)_n$ **(Ia)**

$R\text{-}M\text{-}(OR_1)_{n-1}$ **(Ib)**

$(R_1O)_{n-1}\text{-}M\text{-}R''\text{-}M'\text{-}(OR_1')_{n'-1}$ **(Ic)**

$R\text{-}M(R')\text{-}(OR_1)_{n-2}$ **(Id)**

Formules **(Ia)**, **(Ib)**, **(Ic)** et **(Id)** dans lesquelles:
- **M** et **M'**, identiques ou différents, représentent un atome choisi parmi

les métaux alcalino-terreux, les métaux de transition tels que le titane ou le zirconium, les métaux de la famille des lanthanides, les métaux de post transition tels que l'aluminium ou l'étain et les métalloïdes tels que le bore ; de préférence les métaux de transition tels que le titane ou le zirconium et de post transition tels que l'aluminium;

- **n** et **n'** représentent respectivement les valences des atomes représentés par **M** et **M'** ;
- $\mathbf{R_1}$ et $\mathbf{R'_1}$ identiques ou différents, représentent un groupe hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, ledit groupe hydrocarboné étant éventuellement interrompu par 1 à 20 hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, notamment O ou N ; et/ou ledit groupe hydrocarboné étant éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy ou carbonyle ;
- **R** et **R'**, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 2 à 20 atomes de carbone, éventuellement interrompu par 1 à 20 hétéroatomes choisis parmi O, N, S et/ou P, notamment O ou N et/ou ledit groupe hydrocarboné étant éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy ou carbonyle ;
- **R"** représente -O-, $-NR_2-$, -S- ou un groupe divalent hydrocarboné, linéaire, cyclique ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 2 à 20 atomes de carbone, éventuellement interrompu par 1 à 20 hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P notamment O ou N, avec $\mathbf{R_2}$ représentant un groupe hydrocarboné, linéaire, cyclique ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 2 à 20 atomes de carbone ;

de préférence parmi les alcoxydes métalliques de formule **(Ia)** telle que définie précédemment ;

plus préférentiellement parmi les alcoxydes métalliques de formule **(Ia)** dans laquelle :

- **M** représente un atome choisi parmi les métaux de transition tels que le titane ou le zirconium, les métaux de la famille des lanthanides, les métaux post-transition tels que l'aluminium ou l'étain, les métalloïdes tels que le bore, ou les métaux alcalino-terreux tels que le magnésium ou calcium;
- **n** représente la valence de l'atome représenté par **M** ;

- $\mathbf{R_1}$ représente un groupe hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé, ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone ;

encore plus préférentiellement parmi les alcoxydes métalliques de formule **(Ia)** dans laquelle :

- **M** représente un atome choisi parmi les métaux de transition tels que le zirconium ou le titane, les métaux de la famille des lanthanides, les métaux de post transition tels que l'aluminium ou l'étain, les métalloïdes tels que le bore, et les métaux alcalino-terreux tels que le magnésium, de préférence **M** représente un atome de titane ou de zirconium ;
- **n** représente la valence de l'atome représenté par **M** , notamment 1, 2, 3 ou 4, en particulier 4 ;
- $\mathbf{R_1}$ représente un groupe méthyle, éthyle, 2-éthylhexyle, propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle ou t-butyle ;

le plus préférentiellement parmi le zirconium ethoxyde ($Zr(OC_2H_5)_4$), le zirconium propoxyde ($Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$), le zirconium isopropoxyde ($Zr(OCH(CH_3)_2)_4$), le zirconium butoxyde $Zr(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4$, le zirconium tert-butoxyde ($Zr(OC(CH_3)_3)_4$), le titanium ethoxyde ($Ti(OC_2H_5)_4$), le titanium propoxyde ($Ti(OCH_2CH_2CH_3)_4$), le titanium isopropoxyde ($Ti(OCH(CH_3)_2)_4$), le titanium butoxyde ($Ti(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4$), le titanium tert-butoxyde ($Ti(OC(CH_3)_3)_4$), le titanium 2-ethylhexyloxyde ($Ti(OCH_2CH(C_2H_5)(CH_2)_3CH_3)_4$), et leur mélanges ; et mieux parmi le zirconium propoxyde ($Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$), le titanium propoxyde ($Ti(OCH_2CH_2CH_3)_4$), le titanium butoxyde ($Ti(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4$), et leurs mélanges, et encore mieux parmi le zirconium propoxyde ($Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$), le titanium butoxyde ($Ti(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4$) et leurs mélanges.

[Revendication 11] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le ou les agents colorant(s) iii) sont choisis parmi les colorants directs, les pigments et leur mélanges, de préférence parmi les pigments, plus préférentiellement parmi les nacres, les noirs de carbone tel que le Black 2, les oxydes de fer notamment rouge, brun ou noir et les micas enrobés d'oxyde de fer, les pigments triarylméthane notamment bleu et violets tel que le BLUE 1 LAKE, les pigments azoïques notamment rouges tels que le D&C RED 7, les sels de métal alcalin ou alcalino-terreux de rouge de lithol tel que le sel de calcium du rouge de lithol B, et leurs mélanges.

[Revendication 12] Procédé selon la revendication 1, dans lequel le procédé comprend l'application sur les fibres kératiniques d'une composition **(A0)** comprenant :
- une dispersion aqueuse **(D)** telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 7 ; et
- un ou plusieurs agents(s) réticulant(s) tels que définis dans la revendication 1 ou 8 ; et
- un ou plusieurs agent(s) colorant(s) tels que définis dans la revendication 1 ou 11 ; et
- un ou plusieurs composé(s) métallique(s) tels que définis dans la revendication 1, 9 ou 10.

[Revendication 13] Procédé selon la revendication 1, dans lequel le procédé comprenant les étapes 1) et 2) suivantes :
1) application sur les fibres kératiniques d'une composition **(A1)** comprenant :
- une dispersion aqueuse **(D)** telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 7 ; et
- éventuellement un ou plusieurs agent(s) colorant(s) tels que définis dans la revendication 1 ou 11 ; et
- éventuellement un ou plusieurs composé(s) métallique(s) tels que définis dans la revendication 1, 9 ou 10 ;
2) application sur les fibres kératiniques d'une composition **(B1)** comprenant :
- un ou plusieurs agent(s) réticulant(s) tels que définis dans la revendication 1 ou 8 ;
- éventuellement un ou plusieurs agent(s) colorant(s) tels que définis dans la revendication 1 ou 11 ; et
- éventuellement un ou plusieurs composé(s) métallique(s) tels que définis dans la revendication 1, 9 ou 10 ;
étant entendu que :
- les étapes 1) et 2) sont mises en œuvre dans l'ordre 1) puis 2) ou 2) puis 1), de préférence dans l'ordre 1) puis 2) ; et
- au moins une des compositions **(A1)** ou **(B1)**, de préférence la composition **(A1)** comprend un ou plusieurs agent(s) colorant(s) dans la revendication 1 ou 11 ; et
- au moins une des compositions **(A1)** ou **(B1)**, de préférence la composition **(A1)** comprend un ou plusieurs composé(s) métallique(s) tels que définis dans la revendication 1, 9 ou 10.

[Revendication 14] Procédé selon la revendication 1, dans lequel le procédé comprend les étapes 1') à 3') suivantes :
1') application sur les fibres kératiniques d'une composition **(C)** comprenant :
- un ou plusieurs composé(s) métallique(s) tels que définis dans la revendication 1, 9 ou 10; et
- éventuellement un ou plusieurs agent(s) colorant(s) tels que définis dans la revendication 1 ou 11 ; et
2') application sur les fibres kératiniques d'une composition **(A2)** comprenant :
- une dispersion aqueuse **(D)** telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 7 ; et
- éventuellement un ou plusieurs agent(s) colorant(s) tels que définis dans la revendication 1 ou 11 ; et
3') application sur les fibres kératiniques d'une composition **(B2)** comprenant :
- un ou plusieurs agent(s) réticulant(s) tels que définis dans la revendication 1 ou 8 ;
- éventuellement un ou plusieurs agent(s) colorant(s) tels que définis dans la revendication 1 ou 11 ;
étant entendu que :
- les étapes 1') à 3') sont mises en œuvre dans l'ordre 1') puis 2') puis 3') ou 2') puis 3') puis 1'), de préférence dans l'ordre 1') puis 2') puis 3') ;
- au moins une des compositions **(A2)**, **(B2)** ou **(C)**, de préférence au moins une des compositions **(A2)** ou **(C)**, plus préférentiellement la composition **(A2)** comprend un ou plusieurs agent(s) colorant(s) tels que définis dans la revendication 1 ou 11.

[Revendication 15] Composition **(A0)** comprenant :
- une dispersion aqueuse **(D)** telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 7 ; et
- un ou plusieurs agents(s) réticulant(s) tels que définis dans la revendication 1 ou 8 ; et
- un ou plusieurs agent(s) colorant(s) tels que définis dans la revendication 1 ou 11 ; et
- un ou plusieurs composé(s) métallique(s) tels que définis dans la revendication 1 ou 9 ou 10.

[Revendication 16] Kit ou dispositif à plusieurs compartiments séparés comprenant :

▪ dans un premier compartiment : la composition **(A1)** telle que définie dans la revendication 13 ; et
▪ dans un deuxième compartiment distinct du premier : la composition **(B1)** telle que définie dans la revendication 13 ;
étant entendu que :
- au moins une des compositions **(A1)** ou **(B1)**, de préférence la composition **(A1)** comprend un ou plusieurs agent(s) colorant(s) tels que définis précédemment ; et
- au moins une des compositions **(A1)** ou **(B1)**, de préférence la composition **(A1)** comprend un ou plusieurs composé(s) métallique(s) tels que définis précédemment ;

ou

▪ dans un premier compartiment : la composition **(A2)** telle que définie dans la revendication 14 ; et
▪ dans un deuxième compartiment distinct du premier : la composition **(B2)** telle que définie dans la revendication 14 ; et
▪ dans un troisième compartiment distinct du premier et du deuxième : une composition **(C)** telle que définie dans la revendication 14 ;
étant entendu que :
- au moins une des compositions **(A2)**, **(B2)** ou **(C)**, de préférence au moins une des compositions **(A2)** ou **(C)**, plus préférentiellement la composition **(A2)** comprend un ou plusieurs agent(s) colorant(s) tels que définis précédemment.

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement national

FA 901564
FR 2113899

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	DATABASE GNPD [Online] MINTEL; 23 août 2017 (2017-08-23), anonymous: "Waterproof Mascara", XP055947461, Database accession no. 5039697 * alinéa [ingredients] * * alinéa [description] * -----	1-16	A61K8/04 A61K8/84 A61K8/49 A61K8/89 A61K8/19 A61Q5/10 A61K8/31 A61K8/891
Y	WO 2019/234733 A1 (EASYFIX HAIR DESIGN LTD [IL]) 12 décembre 2019 (2019-12-12) * alinéas [0008] - [0012]; revendications 1-6 * -----	1-16	
Y	JP 2018 009059 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 18 janvier 2018 (2018-01-18) * alinéa [0004] * -----	1-16	
Y	WO 2020/074699 A1 (OREAL [FR]) 16 avril 2020 (2020-04-16) * revendications; exemples * * ligne 29, alinéa 2 - ligne 3, alinéa 3 * -----	1-16	
Y	WO 2020/089363 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 7 mai 2020 (2020-05-07) * revendications * * page 2, ligne 19 - ligne 21 * * page 21, ligne 3 - page 22, ligne 4 * * page 28, ligne 1 * -----	1-16	
Y	FR 3 109 313 A1 (OREAL [FR]) 22 octobre 2021 (2021-10-22) * revendications 1, 11-18 * * alinéas [0005], [0006], [0009] - [0011] * * exemples * ----- -/--	1-16	

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)

A61Q
A61K

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
2 août 2022	Krattinger, B

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons
.....
& : membre de la même famille, document correspondant

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement national

FA 901564
FR 2113899

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	WO 98/44906 A1 (OREAL [FR]; MONDET JEAN [FR] ET AL.) 15 octobre 1998 (1998-10-15) * revendications 1-9, 17-19 * * page 3, ligne 19 - ligne 25 * * page 4, ligne 26 - ligne 30 * * page 14, ligne 2 - ligne 14 * * exemple 3 *	1-16	
Y	FR 2 937 539 A1 (OREAL [FR]) 30 avril 2010 (2010-04-30) * revendications 1, 3-4; exemples *	1-16	
Y	WO 2006/106366 A1 (BOOTS CO PLC [GB]; FORBES NEIL ROBERT [GB] ET AL.) 12 octobre 2006 (2006-10-12) * revendications -8, 59-61 * * page 6, ligne 29 - ligne 31 * * exemples 1-5 *	1-16	
Y	FR 2 984 148 A1 (OREAL [FR]) 21 juin 2013 (2013-06-21) * revendications 1-6 * * page 2, ligne 9 - ligne 33 * * page 3, ligne 14 - ligne 31 * * exemples *	1-16	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Y	WO 2020/127431 A1 (LVMH RECH [FR]) 25 juin 2020 (2020-06-25) * revendications * * exemples * * page 1, ligne 8 - ligne 30 *	1-16	
Y	CN 102 657 585 A (UNIV JIANGNAN; YIXING XINYU CHEMICAL CO LTD) 12 septembre 2012 (2012-09-12) * revendications * * exemples * * alinéa [0006] *	1-16	

-/--

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
2 août 2022	Krattinger, B

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons
.....
& : membre de la même famille, document correspondant

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement national

FA 901564
FR 2113899

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	WO 2012/148533 A1 (ISP INVESTMENTS INC [US]; HOOD DAVID K [US] ET AL.) 1 novembre 2012 (2012-11-01) * revendications; exemples * * alinéas [0025], [0083], [0087] * * alinéa [0203] * -----	1-16	
E	WO 2022/136104 A1 (OREAL [FR]) 30 juin 2022 (2022-06-30) * revendications; exemples * -----	1-16	
E	WO 2022/136114 A1 (OREAL [FR]) 30 juin 2022 (2022-06-30) * revendications; exemples * -----	1-16	
E	WO 2022/136110 A1 (OREAL [FR]) 30 juin 2022 (2022-06-30) * revendications; exemples * -----	1-16	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
2 août 2022	Krattinger, B

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons
.....
& : membre de la même famille, document correspondant

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2113899 FA 901564

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 02-08-2022
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2019234733 A1	12-12-2019	AU 2019283719 A1	21-01-2021
		BR 112020024664 A2	02-03-2021
		CA 3101496 A1	12-12-2019
		EP 3801775 A1	14-04-2021
		IL 259785 A	01-08-2018
		IL 279022 A	31-01-2021
		US 2021212918 A1	15-07-2021
		WO 2019234733 A1	12-12-2019
JP 2018009059 A	18-01-2018	JP 6751611 B2	09-09-2020
		JP 2018009059 A	18-01-2018
WO 2020074699 A1	16-04-2020	CN 112888416 A	01-06-2021
		EP 3863593 A1	18-08-2021
		FR 3087123 A1	17-04-2020
		JP 2022504490 A	13-01-2022
		KR 20210076940 A	24-06-2021
		WO 2020074699 A1	16-04-2020
WO 2020089363 A1	07-05-2020	CN 112955118 A	11-06-2021
		DE 102018127296 A1	30-04-2020
		EP 3873423 A1	08-09-2021
		JP 2022509433 A	20-01-2022
		US 2021393499 A1	23-12-2021
		WO 2020089363 A1	07-05-2020
FR 3109313 A1	22-10-2021	AUCUN	
WO 9844906 A1	15-10-1998	AU 717355 B2	23-03-2000
		BR 9808454 A	23-05-2000
		CA 2284904 A1	15-10-1998
		CN 1251519 A	26-04-2000
		EP 0971685 A1	19-01-2000
		HU 0002337 A2	28-12-2000
		JP 4006028 B2	14-11-2007
		JP 2000510167 A	08-08-2000
		KR 20010005970 A	15-01-2001
		PL 336001 A1	05-06-2000
		RU 2179842 C2	27-02-2002
		US 6352699 B1	05-03-2002
		WO 9844906 A1	15-10-1998
FR 2937539 A1	30-04-2010	AUCUN	
WO 2006106366 A1	12-10-2006	AU 2006231992 A1	12-10-2006
		BR PI0610694 A2	20-07-2010

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2113899 FA 901564

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **02-08-2022**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
		CA 2603523 A1	12-10-2006
		EP 1865914 A1	19-12-2007
		ES 2392958 T3	17-12-2012
		JP 5392701 B2	22-01-2014
		JP 2008534668 A	28-08-2008
		PL 1865914 T3	31-01-2013
		PT 1865914 E	22-10-2012
		US 2008233068 A1	25-09-2008
		WO 2006106366 A1	12-10-2006
FR 2984148 A1	21-06-2013	EP 2793802 A2	29-10-2014
		FR 2984148 A1	21-06-2013
		US 2014353200 A1	04-12-2014
		WO 2013092890 A2	27-06-2013
WO 2020127431 A1	25-06-2020	CN 113453658 A	28-09-2021
		EP 3897547 A1	27-10-2021
		FR 3090377 A1	26-06-2020
		JP 2022514357 A	10-02-2022
		KR 20210105937 A	27-08-2021
		US 2021378946 A1	09-12-2021
		WO 2020127431 A1	25-06-2020
CN 102657585 A	12-09-2012	AUCUN	
WO 2012148533 A1	01-11-2012	US 2014296441 A1	02-10-2014
		US 2017022313 A1	26-01-2017
		WO 2012148533 A1	01-11-2012
WO 2022136104 A1	30-06-2022	AUCUN	
WO 2022136114 A1	30-06-2022	AUCUN	
WO 2022136110 A1	30-06-2022	AUCUN	

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82