(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

COURBEVOIE

(11) **N° de publication :** **3 143 987**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **22 14064**

(51) Int Cl[8] : ***A 61 K 8/42*** *(2023.01), A 61 K 8/43, A 61 K 8/36, A 61 K 8/72, A 61 K 8/89, A 61 Q 5/10*

(12) **BREVET D'INVENTION** **B1**

(54) Procédé de coloration des cheveux comprenant l'application d'un composé (poly)carbodiimide, d'un composé ayant au moins un groupement acide carboxylique, d'une silicone aminée et d'un agent colorant.

(22) **Date de dépôt :** 21.12.22.

(30) **Priorité :**

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

(45) **Date de la mise à disposition du public du brevet d'invention :** 03.01.25 Bulletin 25/01.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche :**

Se reporter à la fin du présent fascicule

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

(○) **Demande(s) d'extension :**

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

(72) **Inventeur(s) :** DELOSTAL Charlotte, DJAIDI Victtoria et LIARD Alexis.

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

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

FR 3 143 987 - B1

Description

Titre de l'invention : Procédé de coloration des cheveux comprenant l'application d'un composé (poly)carbodiimide, d'un composé ayant au moins un groupement acide carboxylique, d'une silicone aminée et d'un agent colorant

[0001] La présente invention concerne un procédé de coloration des cheveux comprenant l'application sur les cheveux d'au moins une composition C comprenant au moins un composé (poly)carbodiimide ; au moins un composé ayant au moins un groupement acide carboxylique, au moins une silicone aminée de formule (XIII), et au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges.

Domaine technique

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

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

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

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

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

[0004] Une autre méthode de coloration consiste à utiliser des pigments. En effet, l'utilisation de pigment à la surface des fibres kératiniques permet en général d'obtenir des colorations visibles sur cheveux foncés puisque le pigment en surface masque la couleur naturelle de la fibre.

[0005] Cependant, les colorations obtenues par ce mode de coloration présentent l'inconvénient d'avoir une faible résistance aux shampoings ainsi qu'aux agents extérieurs tels que le sébum, la transpiration, le brossage et/ou les frottements.

[0006] De plus, les compositions de coloration temporaires du cheveu peuvent conduire à des propriétés cosmétiques qui ne donnent pas entière satisfaction, plus particu-

lièrement des propriétés de conditionnement des cheveux, notamment en termes de souplesse et de toucher lisse des cheveux.

[0007] Il subsiste donc un besoin de disposer d'un procédé de coloration des cheveux, qui présente l'avantage d'obtenir un gainage coloré homogène sur les cheveux ayant des propriétés améliorées de conditionnement des cheveux, notamment en termes de souplesse et de toucher lisse des cheveux, tout en formant un revêtement rémanent aux shampoings et aux diverses agressions que peuvent subir les cheveux tels que le brossage et/ou les frottements.

[0008] Ainsi, le but de la présente invention est de mettre au point un procédé de coloration des cheveux qui présente l'avantage d'obtenir un gainage coloré homogène sur les cheveux ayant des propriétés améliorées de conditionnement des cheveux, notamment en termes de souplesse et de toucher lisse des cheveux, tout en formant un revêtement rémanent aux shampoings et aux diverses agressions que peuvent subir les cheveux tels que le brossage et/ou les frottements.

Exposé de l'invention

[0009] La présente invention a donc pour objet un procédé de coloration des cheveux comprenant l'application sur les cheveux d'au moins une composition C comprenant :

a) au moins un composé (poly)carbodiimide ;

b) au moins un composé ayant au moins un groupement acide carboxylique,

c) au moins une silicone aminée de formule (XIII) telle que décrite ci-après, et

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

[0010] Grâce au procédé de coloration des cheveux selon l'invention, on obtient sur les cheveux des gainages colorés permettant d'obtenir une coloration visible sur tous types de cheveux et d'obtenir d'excellentes propriétés de conditionnement des cheveux, notamment en termes de souplesse et de toucher lisse des cheveux.

[0011] Le gainage coloré obtenu est rémanent aux shampoings ainsi qu'aux agressions extérieures que peuvent subir les cheveux telles que le brushing et la transpiration.

[0012] Par « *coloration rémanente au shampoing* » on entend au sens de la présente invention que la coloration obtenue persiste après au moins un shampoing, de préférence après 3 shampoings, plus préférentiellement après 5 shampoings.

[0013] Par « *fibres kératiniques capillaires* », on entend les cheveux. En d'autres termes, les expressions « fibres kératiniques capillaires » et « cheveux » sont équivalentes dans la suite de la description.

[0014] Au sens de la présente invention, on entend par « *cheveux* », les cheveux de la tête. Ce terme ne correspond pas aux poils, aux sourcils, ou aux cils

[0015] L'expression « *au moins un* » signifie un ou plusieurs.

[0016] A moins d'une autre indication, les bornes d'un domaine de valeurs sont comprises dans ce domaine, notamment dans les expressions « compris entre » et « allant de … à … ».

[0017] L'invention n'est pas limitée aux exemples illustrés. Les caractéristiques des différents exemples peuvent notamment se combiner au sein de variantes non illustrées.

[0018] Au sens de la présente invention et, sauf indications contraires,

- un radical « *alkyle* » désigne un radical linéaire ou ramifié saturé contenant par exemple de 1 à 20 atomes de carbone ;
- un radical « *aminoalkyle* » désigne un radical alkyle tel que défini précédemment, ledit radical alkyle comprenant un groupement NH_2 ;
- un radical « *hydroxyalkyle* » désigne un radical alkyle tel que défini précédemment, ledit radical alkyle comprenant un groupement OH ;
- un radical « *alkylène* » désigne un groupe hydrocarboné saturé divalent en C_2-C_4, linéaire ou ramifié, tel que méthylène, éthylène, ou propylène ;
- un radical « *cycloalkyle* » ou « *alicycloalkyle* » désigne un groupe hydrocarboné cyclique saturé mono ou bicyclique, de préférence monocyclique, comprenant de 1 à 3 cycles, de préférence 2 cycles, et comprenant de 3 à 24 atomes de carbone, en particulier comprenant de 3 à 20 atomes de carbone, plus particulièrement de 3 à 13 atomes de carbone, encore plus particulièrement de 3 à 12 atomes de carbone, de préférence entre 5 et 10 atomes de carbone, tel que cyclopropyle, cyclopentyle, cyclohexyle, cycloheptyle, ou norbornyle, en particulier cyclopropyle, cyclopentyle ou un cyclohexyle.étant entendu que le radical cycloalkyle peut être substitué par un ou plusieurs groupes (C_1-C_4)alkyle tel que méthyle, de préférence le radical cycloalkyle est alors un groupe isobornyle,
- un radical « *cycloalkylène* » désigne un groupe cycloalkyle divalent avec « *cycloalkyle* » tel que défini précédemment, de préférence en C_3-C_{12} ;
- un radical « *aryle* » est un radical cyclique hydrocarboné insaturé et aromatique, comprenant de 6 à 14 atomes de carbones, de préférence entre 6 et 12 atomes de carbone, mono/ bi/ ou tri/cyclique, fusionné ou non, de préférence le groupe aryle comprend 1 cycle à 6 atomes de carbone tel que phényle, naphthlyle, , anthryl, phenanthryl et biphényle, étant entendu que le radical aryle peut être substitué par un ou plusieurs groupes (C_1-C_4)alkyle tel que méthyle, de préférence tolyle, xylyle, ou méthylnaphthyl, de préférence le groupe aryle représente phényle ;
- un radical « *arylène* » est un radical aryle divalent avec « *aryle* » tel que défini précédemment de préférence arylène représente phénylène ;
- un radical « *hétérocyclique* » désigne un radical hydrocarboné mono ou polycyclique, saturé ou insaturé, non aromatique ou aromatique, comprenant un ou

plusieurs hétéroatomes de préférence de 1 à 5 atomes choisis parmi O, S ou N, comportant de 3 à 20 chainons de préférence entre 5 et 10 chainons tel que imidazolyl, de pyrrolyl et de furanyl ;

- un radical « *hétérocycloalkylène* » est un groupement hétérocyclique divalent avec « *hetérocyclique* » tel que défini précédemment ;
- un radical « *aryloxy* » désigne un radical aryle-oxy avec « *aryle* » tel que défini précédemment ;
- un radical « *alcoxy* » désigne un radical alkyle-oxy avec « *alkyle* » tel que défini précédemment ;
- un radical « *acyloxy* » désigne un radical ester R-C(O)-O- avec R un groupe alkyle tel que défini précédemment ;
- un groupement « réactif » est un groupement susceptible de former une liaison covalente avec un autre groupement, identique ou différent, par réaction chimique.

[0019] Sauf indication contraire, lorsque des composés sont mentionnés dans la présente demande, on entend également leurs isomères optiques, leurs isomères géométriques, leurs tautomères, leurs sels, seuls ou en mélange.

Description détaillée de l'invention

Composé polycarbodiimide

[0020] La composition C employée dans le cadre du procédé selon l'invention comprend au moins un composé (poly)carbodiimide.

[0021] La composition peut comprendre au moins deux composés (poly)carbodiimide distincts, présents en mélange dans la composition.

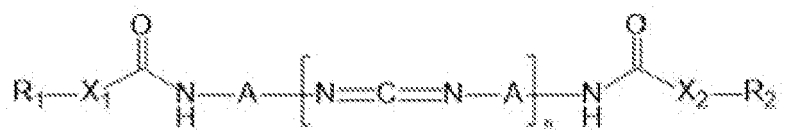
[0022] On entend par « *composé (poly)carbodiimide* » un composé comprenant un ou plusieurs groupement(s) carbodiimide, de préférence au moins deux groupements carbodiimide, plus préférentiellement au moins trois groupements carbodiimide, en particulier le nombre de groupements carbodiimides ne dépasse pas 200, de préférence 150, plus préférentiellement 100.

[0023] On entend par « *groupement carbodiimide* » une fraction triatomique linéaire divalente de formule générale – (N=C=N) -.

[0024] Le ou les composés (poly)carbodiimide selon l'invention peuvent éventuellement comprendre dans leur structure un ou plusieurs groupements réactifs différents des groupements carbodiimide, choisis parmi les groupements alkoxysilyle, hydroxysilyle, acétoxysilyle, vinylsilyle, acrylalkylsilyle, méthacrylalkylsilyle, crotonylalkylsilyle, carboxyanhydridoalkylsilyle, carboxyalkylsilyle, hydroxyalkylsilyle, aldéhydoalkylsilyle, mercaptoalkylsilyle, norbornénylsilyle, acylpentadiénylalkylsilyle, maléimidoalkylsilyle, sulphonylalkylsilyle, (méth)acrylalkyle, crotonylalkyle, alkylépoxyde tels que propylépoxyde ou butylépoxyde et azacyclopropane.

[0025] Le ou les groupements réactifs différents des groupements carbodiimide peuvent être pendants ou terminaux. De préférence, le ou les composés (poly)carbodiimide comprennent un ou plusieurs groupements terminaux différents des groupements carbodiimide, de préférence un ou plusieurs groupements terminaux choisis parmi les groupements alkoxysilyle, hydroxysilyle, acétoxysilyle, vinylsilyle, acrylalkylsilyle, méthacrylalkylsilyle, crotonylalkylsilyle, carboxyanhydridoalkylsilyle, carboxyalkylsilyle, hydroxyalkylsilyle, aldéhydoalkylsilyle, mercaptoalkylsilyle, norbornénylsilyle, acylpentadiénylalkylsilyle, maléimidoalkylsilyle, sulphonylalkylsilyle, (méth)acrylalkyle, crotonylalkyle, alkylépoxyde tels que propylépoxyde ou butylépoxyde et azacyclopropane.

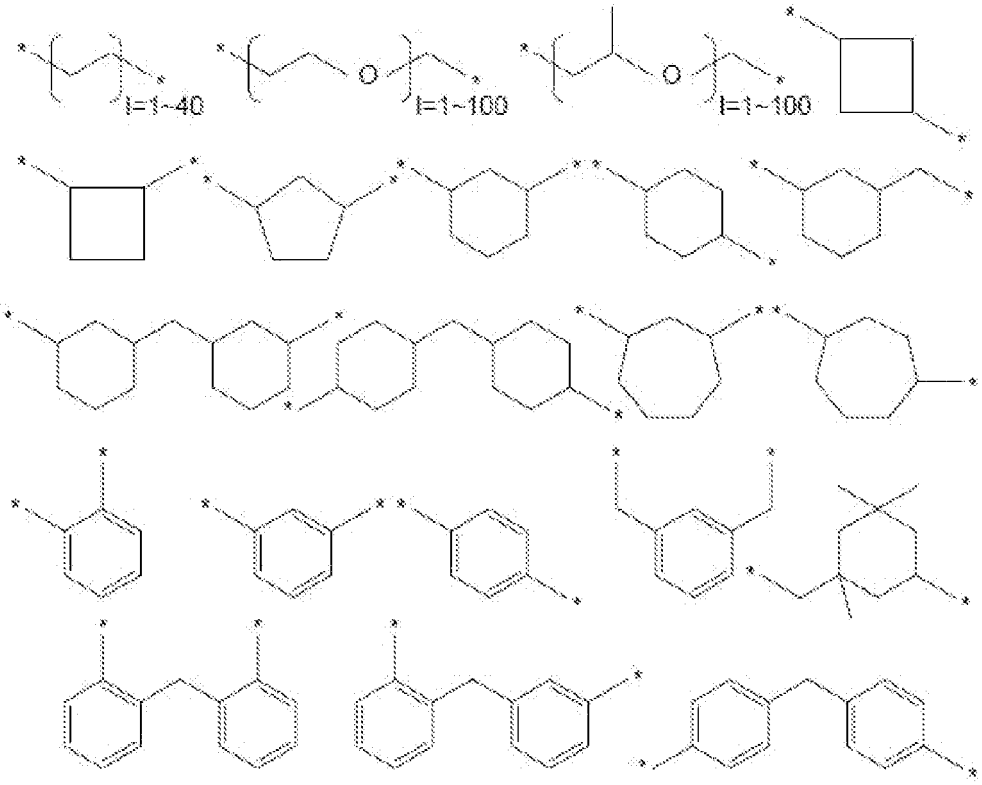
[0026] Selon un mode de réalisation particulier, le composé (poly)carbodiimide est choisi parmi les composés de formule (I) suivante :



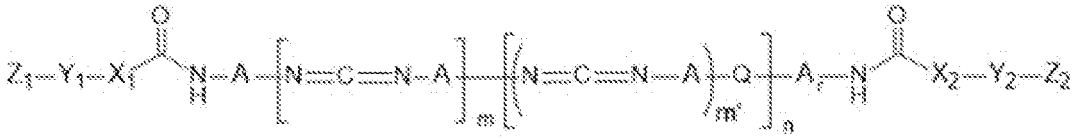
(I),

dans laquelle :

- X_1 et X_2 représentent, indépendamment, un atome d'oxygène O, un atome de soufre S ou un groupement NH ;
- R_1 et R_2 représentent indépendamment un groupement choisi parmi un radical hydrocarboné, de préférence alkyle, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), un groupement choisi parmi les groupements alkoxysilyle, hydroxysilyle, acétoxysilyle, vinylsilyle, acrylalkylsilyle, méthacrylalkylsilyle, crotonylalkylsilyle, carboxyanhydridoalkylsilyle, carboxyalkylsilyle, hydroxyalkylsilyle, aldéhydoalkylsilyle, mercaptoalkylsilyle, norbornénylsilyle, acylpentadiénylalkylsilyle, maléimidoalkylsilyle, sulphonylalkylsilyle, (méth)acrylalkyle, crotonylalkyle, alkylépoxyde tels que propylépoxyde ou butylépoxyde, et azacyclopropane, et un radical hydrocarboné, de préférence alkyle, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s) et par un ou plusieurs groupements choisis parmi les groupements alkoxysilyle, hydroxysilyle, acétoxysilyle, vinylsilyle, acrylalkylsilyle, méthacrylalkylsilyle, crotonylalkylsilyle, carboxyanhydridoalkylsilyle, carboxyalkylsilyle, hyd roxyalkylsilyle, aldéhydoalkylsilyle, mercaptoalkylsilyle, norbornénylsilyle, acylpentadiénylalkylsilyle, maléimidoalkylsilyle, sulphonylalkylsilyle, (méth)acrylalkyle, crotonylalkyle, alkylépoxyde tels que propylépoxyde ou butylépoxyde, et azacyclopropane;
- n désigne un nombre entier allant de 1 à 1000 ; et
- A est un monomère choisi parmi les composés ci-dessous :



[0027] Selon un autre mode de réalisation, le composé (poly)carbodiimide est choisi parmi les composés de formule (I') suivante :



(I')

dans laquelle :

- X_1 et X_2 représentent, indépendamment, un atome d'oxygène O, un atome de soufre S ou un groupement NH ;

- Y_1et Y_2représentent, indépendamment, un radical organique divalent choisi parmi un groupe aliphatique saturé en C_1 à C_{36} ou un groupe aromatique ou alkylaromatique en C_6 à C_{24}, le groupe aliphatique ou aromatique pouvant optionnellement comprendre un ou plusieurs hétéroatomes non pendants, tels que l'atome d'azote, l'atome d'oxygène, l'atome de soufre, ou leurs combinaisons ;

- Z_1 et Z_2 représentent, indépendamment, un groupe terminal réactif ou un groupe terminal inerte ;

- en tant que groupe terminal inerte, Z_1 et Z_2 peuvent représenter, indépendamment,

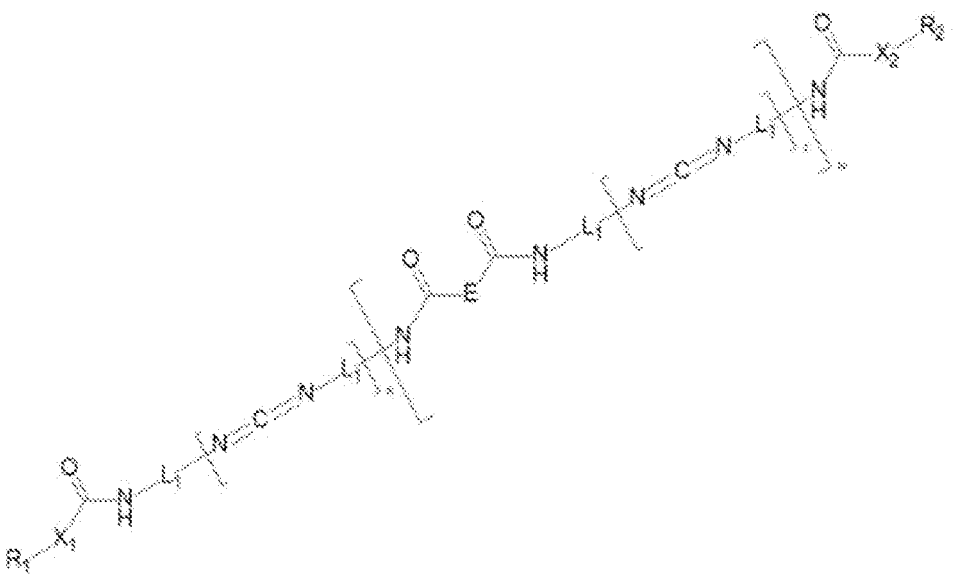
un groupe aliphatique saturé, linéaire ou ramifié ou cyclique, en C_1 à C_{50}, ou un groupe aromatique en C_6 à C_{18}, lesdits groupes aliphatiques et aromatiques comprenant éventuellement de 1 à 10 hétéroatomes choisis parmi l'azote, l'oxygène, le soufre et leurs combinaisons, et le groupe aliphatique ou aromatique peut être partiellement ou totalement fluoré ; dans cette variante, Z_1 et Z_2 comprennent un groupe de liaison CG reliant Z_1 à Y_1 et Z_2 à Y_2, le groupe CG pouvant être une liaison covalente simple, une liaison C-C saturée, une liaison C-C covalente insaturée, un groupe amide, un groupe ester, un groupe carbonate, un groupe thioester, un groupe éther, un groupe uréthane, un groupe thiouréthane ou un groupe urée ;

- en tant que groupe terminal réactif, Z_1 et Z_2 peuvent être choisis parmi les groupements alcoxysilyle, hydroxysilyle, acétoxysilyle, vinylsilyle, acrylalkylsilyle, méthacrylalkylsilyle, crotonylalkylsilyle, carboxyanhydridoalkylsilyle, carboxyalkylsilyle, hydroxyalkylsilyle, aldéhydoalkylsilyle, mercaptoalkylsilyle, norbornénylsilyle, acylpentadiénylalkylsilyle, maléimidoalkylsilyle, sulfonylalkylsilyle, (méth)acrylalkyle, crotonylalkyle, alkylépoxyde tels que propylépoxyde ou butylépoxyde et azacyclopropane ;
- Q représente un organopolymère ou un organo-oligomère comprenant des unités répétitives de groupes aliphatiques saturés, linéaires ou ramifiés ou cycliques, ou de groupes aromatiques ou de groupes alkylaromatiques, couplés par des liaisons répétitives carbonate, ester, éther, amide, uréthane ou urée ou leurs combinaisons ;
- A représente un radical divalent aliphatique, aromatique, alkylaromatique ou linéaire, saturé, ramifié ou cyclique ayant de 2 à 30 atomes de carbone, pouvant optionnellement comprendre un ou plusieurs hétéroatomes non pendants, tels que l'atome d'azote, l'atome d'oxygène, l'atome de soufre, ou leurs combinaisons, dans la chaine aliphatique ou la chaine aromatique ;
- r désigne un nombre entier égal à 0 ou 1 ;
- m désigne un nombre entier allant de 0 à 1000, de préférence égal à 0 ou 1 ;
- m' désigne un nombre entier allant de 0 à 1000, de préférence égal à 0 ou 1;
- n désigne un nombre entier allant de 0 à 1000, de préférence égal à 0 ou 1, avec $m+(m'*n) \geq 2$.

[0028] De préférence, Z_1 et Z_2 représentent, indépendamment, un groupe terminal réactif, plus préférentiellement, Z_1et Z_2 représentent, indépendamment, un groupement choisi parmi les groupements alcoxysilyle, hydroxysilyle, acétoxysilyle, vinylsilyle, acrylalkylsilyle, méthacrylalkylsilyle, crotonylalkylsilyle, carboxyanhydridoalkylsilyle, carboxyalkylsilyle, hydroxyalkylsilyle, aldéhydoalkylsilyle, mercaptoalkylsilyle, norbornénylsilyle, acylpentadiénylalkylsilyle, maléimidoalkylsilyle, sulfonylalkylsilyle, (méth)acrylalkyle, crotonylalkyle, alkylépoxyde tels que propylépoxyde ou butylépoxyde, et azacyclopropane.

[0029] De tels composés (poly)carbodiimide sont par exemple commercialisés par la société Stahl B.V, sous la dénomination Permutex XR, ou sous la dénomination RelcaLink10.ou sous la dénomination Picassian XL et par la société Nisshinbo sous la dénomination CARBODILITE avec les séries V-02, V-02-L2, SV-02, E-02, V-10, SW-12G, E-03A, E-04DG-T, E-05, V-04, V-02B, V-04PF, V-05.

[0030] De préférence, le ou les composé(s) (poly)carbodiimide est (sont) choisi(s) parmi les composés de formule (II) suivante :



(II),

dans laquelle :

- X_1 et X_2 représentent, indépendamment, un atome d'oxygène O, un atome de soufre S ou un groupement NH ;

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

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

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

- E représente indépendamment un groupement choisi parmi :

- $-O-R_3-O-$; $-S-R_4-S-$; $-R_5-N(R_6)-R_4-N(R_6)-R_5-$,

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

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

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

[0031] On entend par « *radical hydrocarboné* » un radical saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié ayant de 1 à 300 atomes de carbone, de préférence de 1 à 250 atomes de carbone, plus préférentiellement de 1 à 200 atomes de carbone. De préférence, le radical hydrocarboné est un radical linéaire et saturé.

[0032] Le radical hydrocarboné peut comprendre un ou plusieurs groupements cycliques.

[0033] Le radical hydrocarboné peut être interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), en particulier choisi parmi O, S ou N et/ou substitué par un ou plusieurs cation(s), anion(s), ou zwitterion(s) ou groupe(s) cationique(s) tels qu'ammonium, groupe(s) anionique(s) tel que carboxylate, ou zwitterionique(s), et/ou comprenant un ion métallique pouvant être incorporé sous forme d'un sel.

[0034] On entend par « *hétéroatome(s)* » un atome d'oxygène O, de soufre S ou d'azote N, ainsi que les atomes d'halogène tels que Cl, F, Br et I. Si l'hétéroatome est inclus dans la chaîne du radical hydrocarboné, l'hétéroatome est de préférence choisi parmi les atomes d'oxygène O, de soufre S ou d'azote N.

[0035] De préférence, X_1 et X_2 représentent indépendamment un atome d'oxygène.

[0036] De préférence, R_1 et R_2 sont choisis indépendamment parmi les dialkylaminoalcools, les esters alkyliques d'acide hydroxycarboxylique et les éthers monoalkyliques de (poly)alkylèneglycol, dans lesquels un groupement hydroxy a été retiré, et leurs mélanges.

[0037] Selon un mode de réalisation préféré, R_1 et R_2 sont choisis indépendamment parmi les groupements (i) à (iv) suivants :

(i) le composé de formule (III) suivante :

R_7-O-C(O)-C(R_8)(H)- (III),

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

(ii) le composé de formule (IV) suivante :

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

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

(iii) le composé de formule (V) suivante :

(R_{11})$_2$N-CH_2-C(H)(R_{12})- (V),

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

(iv) le composé de formule (VI) suivante :

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

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

[0038] De préférence, R_1 et R_2 représentent indépendamment un composé de formule (VI) dans laquelle R_{13} représente un groupe alkyle en C_1-C_4 ou un phényle, de préférence un groupe alkyle en C_1-C_4, plus préférentiellement un méthyle, R_{14} représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4, de préférence un atome d'hydrogène et q désigne un nombre entier allant de 4 à 30.

[0039] Selon un mode de réalisation alternatif, R_1 et R_2 sont différents et un des radicaux R_1 ou R_2 représente un composé de formule (IV) telle que décrite ci-dessus et l'autre radical R_1 ou R_2 représente un composé de formule (VI) telle que décrite ci-dessus.

[0040] De préférence, dans la formule (IV), R_9 est un méthyle, éthyle ou butyle et R_{10} est un atome d'hydrogène ou un méthyle et p est égal à 1.

[0041] De préférence, dans la formule (VI), R_{13} est un méthyle, éthyle ou butyle et R_{14} est un atome d'hydrogène ou un méthyle et q désigne un nombre entier allant de 4 à 30.

[0042] Selon un autre mode de réalisation alternatif, R_1 et R_2 sont identiques et représentent un composé de formule (VI) dans laquelle R_{13} représente un groupe alkyle en C_1-C_4 ou un phényle, de préférence un groupe alkyle en C_1-C_4, plus préférentiellement un méthyle, R_{14} représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4, de préférence un atome d'hydrogène et q désigne un nombre entier allant de 4 à 30.

[0043] De préférence, n désigne un nombre entier allant de 1 à 20, plus préférentiellement de 2 à 20.

[0044] De préférence, z désigne un nombre entier allant de 1 à 20, plus préférentiellement de 2 à 20.

[0045] De préférence, w est égal à 1.

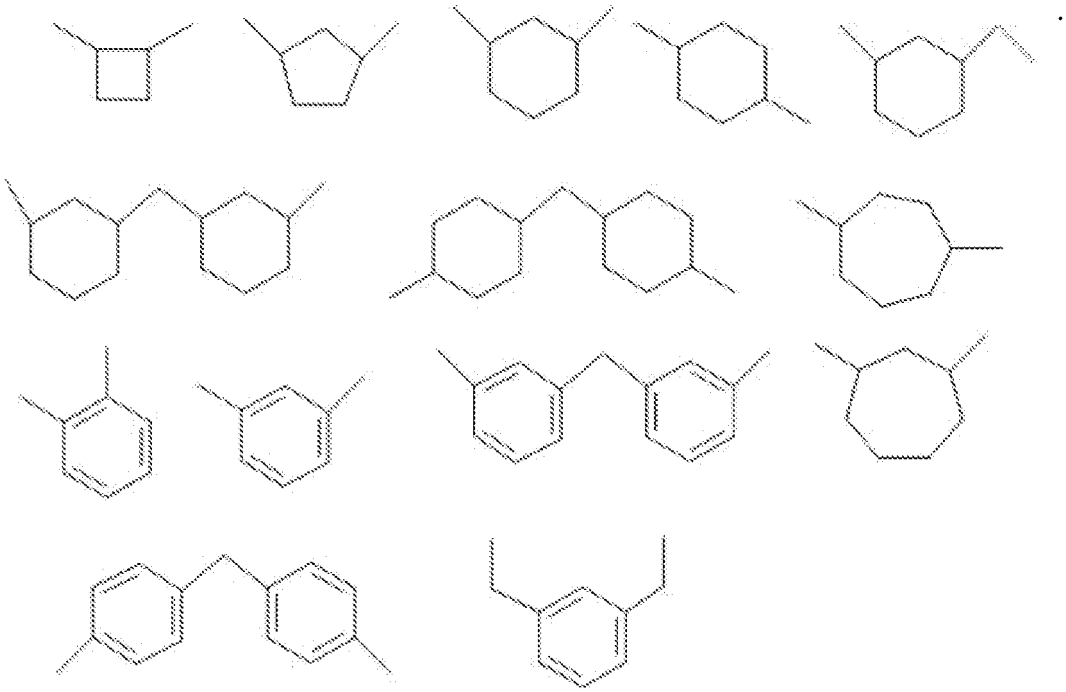
[0046] De préférence, w est égal à 1, n+z désigne un nombre entier allant de 4 à 10.

[0047] De préférence, L_1 est choisi parmi un radical hydrocarboné aliphatique divalent en C_1-C_{18} tel que le méthylène, l'éthylène, et le propylène, un radical cycloalkylène en C_3-C_{15} tel que le cyclopentylène, le cycloheptylène, et le cyclohexylène, un groupement hétérocycloalkylène en C_3-C_{12} tel que l'imidazolène, le pyrrolène et le furanylène, ou un groupement arylène en C_6-C_{14} tel que le phénylène, et leurs mélanges.

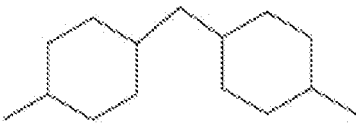
[0048] Par exemple, L_1 peut être choisi parmi un radical dérivé du tolylène diisocyanate, de l'hexaméthylène diisocyanate, du xylylène diisocyanate, du 2,2,4-triméthylhexaméthylène diisocyanate, du 1,12-diisocyanate dodécane, du norbornane diisocyanate, du 2,4-bis-(8-isocyanateoctyle)-1,3-dioctylcyclobutane, le 4,4'-dicylclohexylmethane diisocyanate, le tetramethylxylylène diisocyanate,

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

[0049] De préférence, L_1 est choisi parmi un radical cycloalkylène en C_3-C_{15}, ou un groupement arylène en C_6-C_{14} et leurs mélanges, tels que les composés de formule (VII) suivante :

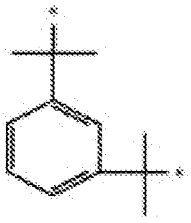


[0050] De préférence, L1 est le 4,4-dicyclohexylène méthane correspondant à la formule (VIII) suivante :



(VIII).

[0051] Selon un autre mode de réalisation, lorsque L1 est un groupement arylène en C_6-C_{14}, L_1 n'est pas le radical m-tetraméthylxylylène représenté par la formule (IX) suivante :



(IX).

[0052] Comme indiqué précédemment, E représente indépendamment un groupement choisi parmi :

- -O-R_3-O-; -S-R_4-S-; -R_5-N(R_6)-R_4-N(R_6)-R_5- ;

dans lequel R_3 et R_4 représentent indépendamment un radical hydrocarboné divalent éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s) ;
- R_5 représente indépendamment une liaison covalente ou un radical hydrocarboné saturé divalent, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s) ; et
- R_6 représente indépendamment un atome d'hydrogène, ou un radical hydrocarboné éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s).

[0053] De préférence, R_3 et R_4 sont choisis indépendamment parmi un radical arylène en C_6 - C_{14} tel que le phénylène, un radical cycloalkylène en C_3-C_{12} tel que le cyclopropylène et le cyclobutylène, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_{18} tel que le méthylène et l'éthylène, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s) et leurs mélanges.

[0054] Plus préférentiellement, R_3 et R_4 sont choisis indépendamment parmi un radical alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_{18} tel que méthylène, butylène, propylène, éthylène, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s).

[0055] De préférence, lorsque R_5 n'est pas une liaison covalente, R_5 est choisi parmi un radical arylène en C_6-C_{14} tel que le phénylène, un radical cycloalkylène en C_3-C_{12} tel que le cyclopropylène et le cyclobutylène, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C_1 -C_{18} tel que le méthylène et l'éthylène, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges.

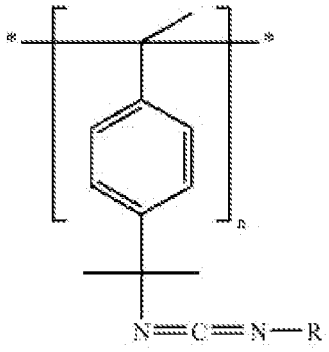
[0056] De préférence, R_6 est choisi parmi un radical arylène en C_6-C_{14} tel que le phénylène, un radical cycloalkylène en C_3-C_{12} tel que le cyclopropylène et le cyclobutylène, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_{18} tel que le méthylène et l'éthylène, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges.

[0057] De préférence, E représente un groupement -O-R_3-O- dans lequel R_3 est choisi parmi un radical arylène en C_6-C_{14}, un radical cycloalkylène en C_3-C_{12}, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_{18}, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges.

[0058] Plus préférentiellement, E représente un groupement- -O-R_3-O- dans lequel R_3 représente un radical alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_{18} tel que méthylène, butylène, propylène, éthylène, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s).

[0059] Selon un mode de réalisation particulier, le composé (poly)carbodiimide est un copolymère dérivé d'alpha-méthylstyryl-isocyanates de formule (X) suivante :

(X),



dans laquelle R représente indépendamment un groupe alkyle ayant de 1 à 24 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle ayant de 3 à 24 atomes de carbone ou un groupe aryle ayant de 6 à 24 atomes de carbone, et,
n désigne un nombre entier allant de 2 à 100.

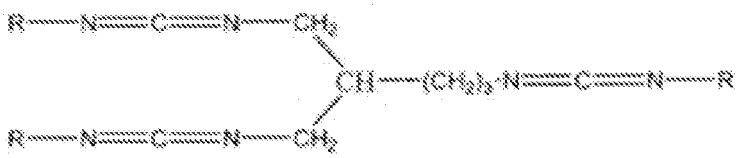
[0060] Dans ce mode de réalisation, le terme « groupe alkyle » est tel que défini précédemment.

[0061] Dans ce mode de réalisation, le terme « groupe cycloalkyle » est tel que défini précédemment.

[0062] Dans ce mode de réalisation, n peut désigner un nombre entier allant de 2 à 50, de préférence de 3 à 30, plus préférentiellement de 5 à 10.

[0063] Selon un autre mode de réalisation particulier, le composé (poly)carbodiimide est un composé de formule (XI) suivante :

(XI),



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

[0064] Le « groupe alkyle », le « groupe cycloalkyle » et le « groupe aryle » sont tels que définis précédemment.

[0065] Selon un mode de réalisation préféré, le composé (poly)carbodiimide est choisi parmi les composés de formule (I) ou de formule (II) dans laquelle :

- X_1 et X_2 représentent indépendamment un atome d'oxygène ;
- R_1 et R_2, sont choisis indépendamment parmi les dialkylaminoalcools, les esters alkyliques d'acide hydroxycarboxylique et les éthers monoalkyliques de (poly)alkylèneglycol, dans lesquels un groupement hydroxy a été retiré, et leurs mélanges, de préférence, des éthers monoalkyliques de (poly)alkylèneglycol, dans lesquels un groupement hydroxy a été retiré, plus préférentiellement, le composé de

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

- n et z, lorsqu'ils sont présents, désignent un nombre entier allant de 1 à 20, avec n+z ≥ 2 et w est égal à 1 ;
- L_1, lorsqu'il est présent, est choisi parmi un radical hydrocarboné aliphatique divalent en C_1-C_{18}, un radical cycloalkylène en C_3-C_{15}, un groupement hétérocycloalkylène en C $_3$-C_{12}, ou un groupement arylène en C_6-C_{14}, et leurs mélanges, de préférence, un radical cycloalkylène en C_3-C_{15} ;
- A, lorsqu'il est présent, est choisi parmi un radical hydrocarboné aliphatique divalent en C_1-C_{18}, un radical cycloalkylène en C_3-C_{15}, un groupement hétérocycloalkylène en C $_3$-C_{12}, ou un groupement arylène en C_6-C_{14}, et leurs mélanges, de préférence, un radical cycloalkylène en C_3-C_{15} ;
- E, lorsqu'il est présent, représente indépendamment un groupement choisi parmi :
- -O-R_3-O-; -S-R_4-S-; -R_5-N(R_6)-R_4-N(R_6)-R_5- ;

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

- lorsque R_5 n'est pas une liaison covalente, R_5, lorsqu'il est présent, est choisi parmi un radical arylène en C_6-C_{14}, un radical cycloalkylène en C_3-C_{12}, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_{18}, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges ; et
- R_6, lorsqu'il est présent, est choisi parmi un radical arylène en C_6-C_{14}, un radical cycloalkylène en C_3-C_{12}, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_{18}, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges.

[0066] De préférence, le composé (poly)carbodiimide est choisi parmi les composés de formule (II) dans laquelle :

- X_1 et X_2 représentent indépendamment un atome d'oxygène ;
- R_1 et R_2, sont choisis indépendamment parmi les dialkylaminoalcools, les esters alkyliques d'acide hydroxycarboxylique et les éthers monoalkyliques de (poly)alkylèneglycol, dans lesquels un groupement hydroxy a été retiré, et leurs mélanges;
- n et z désignent un nombre entier allant de 1 à 20, avec n+z ≥ 2 et w est égal à 1 ;
- L_1 est choisi parmi un radical hydrocarboné aliphatique divalent en C_1-C_{18}, un radical cycloalkylène en C_3-C_{15}, un groupement hétérocycloalkylène en C_3-C_{12}, ou un groupement arylène en C_6-C_{14}, et leurs mélanges ;

- E représente indépendamment un groupement choisi parmi :
- -O-R_3-O-; -S-R_4-S-; -R_5-N(R_6)-R_4-N(R_6)-R_5- ;
dans lequel R_3 et R_4 sont choisis indépendamment parmi un radical arylène en C_6-C_{14}, un radical cycloalkylène en C_3-C_{12}, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_{18}, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges ;
- lorsque R_5 n'est pas une liaison covalente, R_5 est choisi parmi un radical arylène en C_6-C_{14}, un radical cycloalkylène en C_3-C_{12}, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_{18}, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges ; et
- R_6 est choisi parmi un radical arylène en C_6-C_{14}, un radical cycloalkylène en C_3-C_{12}, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_{18}, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges.

[0067] Plus préférentiellement, le composé (poly)carbodiimide est choisi parmi les composés de formule (II) dans laquelle :

- X_1 et X_2 représentent indépendamment un atome d'oxygène ;
- R_1 et R_2, sont indépendamment des éthers monoalkyliques de (poly)alkylèneglycol, dans lesquels un groupement hydroxy a été retiré ;
- n et z désignent un nombre entier allant de 1 à 20, avec n+z ≥ 2 et w est égal à 1 ;
- L_1 est un radical cycloalkylène en C_3-C_{15} ;
- E représente indépendamment un groupement choisi parmi :
- -O-R_3-O-; -S-R_4-S-; -R_5-N(R_6)-R_4-N(R_6)-R_5-;
dans lequel R_3 et R_4 sont choisis indépendamment parmi un radical arylène en C_6-C_{14}, un radical cycloalkylène en C_3-C_{12}, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_{18}, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges ;
- lorsque R_5 n'est pas une liaison covalente, R_5 est choisi parmi un radical arylène en C_6-C_{14}, un radical cycloalkylène en C_3-C_{12}, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_{18}, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges ; et
- R_6 est choisi parmi un radical arylène en C_6-C_{14}, un radical cycloalkylène en C_3-C_{12}, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_{18}, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges.

[0068] Encore plus préférentiellement, le composé (poly)carbodiimide est choisi parmi les composés de formule (II) dans laquelle :

- X_1 et X_2 représentent indépendamment un atome d'oxygène ;
- R_1 et R_2, représentent indépendamment le composé de formule (VI) suivante :
R_{13}-[O-CH_2-C(H)(R_{14})]$_q$- (VI),
dans laquelle R_{13} représente un groupe alkyle en C_1-C_4 ou un phényle, de préférence un groupe alkyle en C_1-C_4, plus préférentiellement un méthyle, R_{14} représente un atome

d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4, de préférence un atome d'hydrogène et q désigne un nombre entier allant de 4 à 30 ;

- n et z désignent un nombre entier allant de 1 à 20, avec n+z allant de 4 à 10 et w est égal à 1 ;
- L_1 est un radical cycloalkylène en C_3-C_{15} tel que le cyclopentylène, le cycloheptylène, le cyclohexylène et le 4,4-dicyclohexylène méthane ; et
- E représente un groupement -O-R_3-O- dans lequel R_3 est choisi parmi un radical arylène en C_6-C_{14}, un radical cycloalkylène en C_3-C_{12}, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_{18}, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges.

[0069] Encore plus préférentiellement, le composé (poly)carbodiimide est choisi parmi les composés de formule (II) dans laquelle :

- X_1 et X_2 représentent indépendamment un atome d'oxygène ;
- R_1 et R_2, représentent indépendamment le composé de formule (VI) suivante :

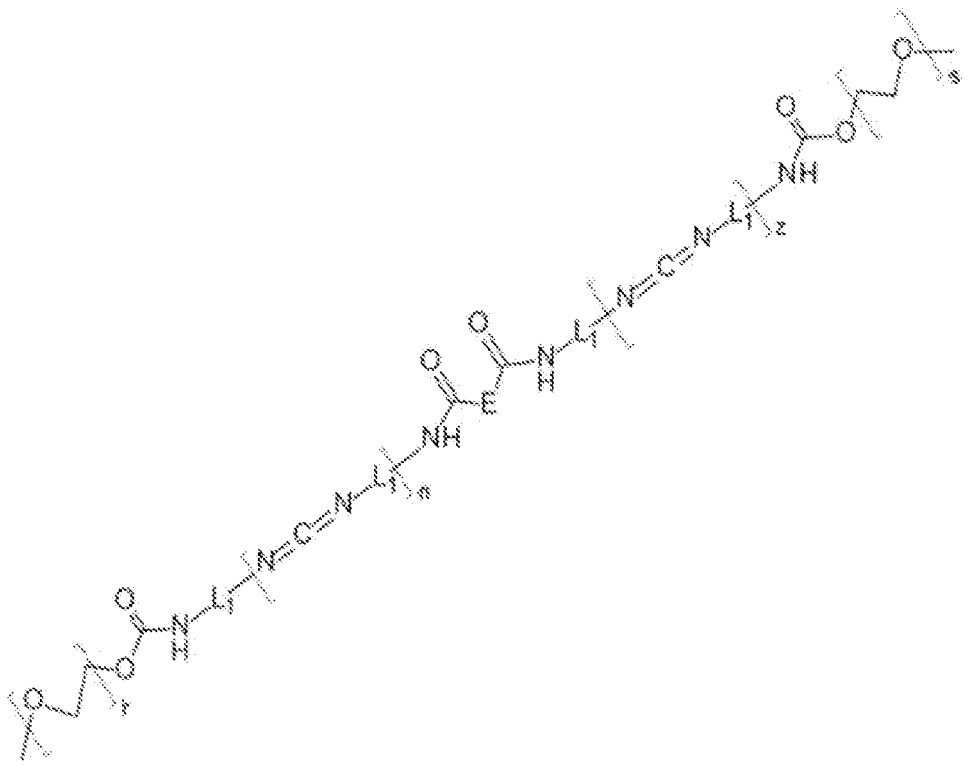
R_{13}-[O-CH_2-C(H)(R_{14})]$_q$- (VI)

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

- n et z désignent un nombre entier allant de 1 à 20, avec n+z allant de 4 à 10 et w est égal à 1 ;
- L_1 est un radical cycloalkylène en C_3-C_{15} tel que le cyclopentylène, le cycloheptylène, le cyclohexylène, le 4,4-dicyclohexylène méthane, de préférence le 4,4-dicyclohexylène méthane ; et
- E représente un groupement- -O-R_3-O- dans lequel R_3 représente un radical alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_{18} tel que méthylène, propylène, butylène éthylène, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s).

[0070] Selon un mode de réalisation préféré, le composé (poly)carbodiimide est un composé de formule (XII) suivante :

(XII),



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

[0071] Avantageusement, la quantité totale du ou des composé(s) (poly)carbodiimide va de 0,01 à 20% en poids, de préférence de 0,1 à 15% en poids, plus préférentiellement de 0.2 à 10% en poids, encore plus préférentiellement de 0.5 à 8%, mieux de 1 à 6% en poids par rapport au poids total de la composition C.

[0072] **Composé ayant au moins un groupement acide carboxylique**

[0073] La composition C employée dans le cadre du procédé de coloration selon l'invention comprend (ii) au moins un composé ayant au moins un groupement acide carboxylique.

[0074] De préférence, le ou les composés ayant au moins un groupement acide carboxylique sont choisis parmi les composés siliconés comprenant au moins un groupement carboxylique, les polyuréthanes, les polymères acryliques et leurs mélanges.

Polyuréthanes et polymères acryliques :

[0075] Selon un mode de réalisation préféré, la composition C comprend au moins un composé ayant au moins un groupement acide carboxylique choisi parmi les polyuréthanes, les polymères acryliques et leurs mélanges.

[0076] De préférence, le ou les composés ayant au moins un groupement acide carboxylique

sont sous forme de dispersions aqueuses de particules de polymère(s) choisi(s) parmi les polyuréthanes, les polymères acryliques, et leurs mélanges.

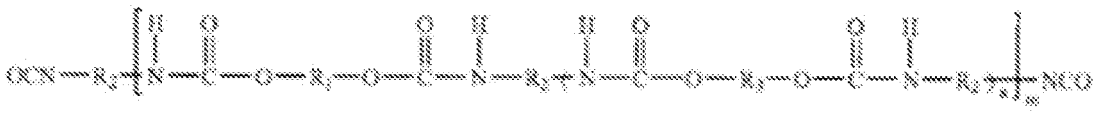
[0077] De préférence, la composition C comprend au moins un composé ayant au moins un groupement acide carboxylique sous forme de dispersions aqueuses de particules de polyuréthanes, de polymères acryliques, et leurs mélanges.

[0078] La ou les dispersions peuvent être de simples dispersions dans le milieu aqueux de la composition cosmétique. A titre de cas particulier de dispersions, on peut citer les latex.

[0079] La ou les dispersions aqueuses de particules de polymères peuvent être choisies parmi les dispersions aqueuses de particules de polyuréthane.

[0080] Plus particulièrement, le ou les polyuréthanes présents dans les dispersions aqueuses utilisées dans la présente invention sont issus de la réaction de

[0081] - un prépolymère de formule (A) suivante :



[0082] (A),

[0083] dans laquelle

[0084] - R_1 représente un radical bivalent d'un composé dihydroxylé ;

[0085] - R_2 représente un radical d'un polyisocyanate aliphatique ou cycloaliphatique ;

[0086] - R_3 représente un radical d'un diol à bas poids moléculaire, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes ioniques ;

[0087] - n représente un entier allant de 1 à 5, et

[0088] - m est supérieur à 1 ;

[0089] - au moins un extendeur de chaîne selon la formule (B) suivante :

[0090] $H_2N\text{-}R_4\text{-}NH_2$ (B),

[0091] dans laquelle R_4 représente un radical alkylène ou d'oxyde d'alkylène qui n'est pas substitué par un ou plusieurs groupes ioniques ou potentiellement ioniques ; et

[0092] - au moins un extendeur de chaîne selon la formule (C) suivante :

[0093] $H_2N\text{-}R_5\text{-}NH_2$ (C),

[0094] dans laquelle R_5 représente un radical alkylène substitué par un ou plusieurs groupes ioniques ou potentiellement ioniques.

[0095] Parmi les composés dihydroxylés utilisables selon la présente invention, on peut notamment citer les composés ayant deux groupes hydroxy et un poids moléculaire en nombre d'environ 700 à environ 16 000, et de préférence d'environ 750 à environ 5000. A titre d'exemple de composés dihydroxylés ayant un haut poids moléculaire, on peut citer les polyesters de polyol, les polyéthers de polyol, les polycarbonates polyhy-

droxylés, les polyacétates polyhydroxylés, les polyacrylates polyhydroxylés, les polyesters d'amide polyhydroxylés, les polyalkadiènes polyhydroxylés, les polythioéthers polyhydroxylés et leurs mélanges. De préférence, les composés hydroxylés sont choisis parmi les polyesters de polyol, les polyéthers de polyol, les polycarbonates polyhydroxylés et leurs mélanges.

[0096] Les polyisocyanates utilisables selon la présente invention sont notamment choisis parmi les diisocyanates organiques ayant un poids moléculaire d'environ 112 à 1000, et de préférence d'environ 140 à 400.

[0097] De préférence, les polyisocyanates sont choisis parmi les diisocyanates et plus particulièrement parmi ceux représentés par la formule générale $R_2(NCO)_2$, dans laquelle R_2 représente un groupe hydrocarboné aliphatique divalent ayant de 4 à 18 atomes de carbone, un groupe hydrocarboné cycloaliphatique divalent ayant de 5 à 15 atomes de carbone, un groupe hydrocarboné araliphatique divalent ayant de 7 à 15 atomes de carbone ou un groupe hydrocarboné aromatique divalent ayant 6 à 15 atomes de carbone.

[0098] De préférence, R_2 représente un diisocyanate organique. A titre d'exemple de diisocyanates organiques, on peut notamment choisir le diisocyanate de tétraméthylène, le diisocyanate de 1,6-hexaméthylène, le diisocyanate de dodécaméthylène, le 1,3-diisocyanatocyclohexane, le 1,4-diisocyanatocyclohexane, l'isocyanate de 3-isocyanatométhyle-3,5,5-triméthylcyclohexane (diisocyanate d'isophorone ou IPDI), le bis-(4-isocyanatocyclohexyl)-méthane, le 1,3-bis(isocyanatométhyl)-cyclohexane, le 1,4-bis(isocyanatométhyl)-cyclohexane, le bis-(4-isocyanato-3-méthyl-cyclohexyl)-méthane, les isomères du diisocyanate de toluène (TDI) tels que le 2,4-diisocyanate de toluène, le 2,6-diisocyanate de toluène et leurs mélanges, le diisocyanate de toluène hydrogéné, le 4,4'-diisocyanate diphényl méthane et les mélanges avec ses isomères 2,4-diisocyanate de diphénylméthane et éventuellement 2,2'-diisocyanate de diphénylméthane, diisocyanate-1,5 de naphthalène, et leurs mélanges.

[0099] De préférence, les diisocyanates sont des diisocyanates aliphatiques et cycloaliphatiques, et sont plus préférentiellement choisis parmi le diisocyanate de 1,6-hexaméthylène, l'isocyanate de 3-isocyanatométhyle-3,5,5-triméthylcyclohexane et leurs mélanges.

[0100] Par « diol à bas poids moléculaire », on entend, selon la présente invention, un diol ayant un poids moléculaire d'environ 62 à 700, et de préférence de 62 à 200. Ces diols peuvent comprendre des groupes aliphatiques, alicycliques ou aromatiques. De préférence, ils ne comprennent que des groupes aliphatiques.

[0101] De préférence, R_3 représente un diol à bas poids moléculaire, ayant plus de 20 atomes de carbones, plus préférentiellement choisi parmi l'éthylène glycol, le diéthylène

glycol, le propane 1,2-diol, le propane 1,3-diol, le butane 1,4-diol, le butylène 1,3-glycol, le néopentyl glycol, le buthyl-éthyl-propane diol, le cyclohexane diol, le 1,4-cyclohexane diméthanol, l'hexane 1,6-diol, le bisphénol A (2,2-bis(4-hydroxyphényle)propane), le bisphénol A hydrogéné (2,2-bis(4-hydroxycyclohexyle)propane), et leurs mélanges.

[0102] Les diols à bas poids moléculaire peuvent éventuellement comprendre des groupes ioniques ou potentiellement ioniques. Des exemples de diols à bas poids moléculaire contenant des groupes ioniques ou potentiellement ioniques sont notamment décrits dans le brevet US 3 412 054. De tels composés sont de préférence choisis parmi l'acide diméthylol butanoïque, l'acide diméthylol propionique, les diols de polycaprolactone contenant un groupe carboxyle et leurs mélanges.

[0103] Si des diols de poids moléculaire inférieur contenant des groupes ioniques ou potentiellement ioniques sont utilisés, ils sont de préférence utilisés en une quantité telle que moins de 0,30 méq de COOH par gramme de polyuréthane dans la dispersion de polyuréthane sont présents.

[0104] Le prépolymère est allongé à l'aide de deux familles d'extendeurs de chaîne. La première famille d'extendeurs de chaîne correspond aux composés de formule générale (B).

[0105] Les extendeurs de chaîne de formule (B) sont de préférence choisis parmi les alkylènes diamines, telles que l'hydrazine, l'éthylènediamine, la propylènediamine, la 1,4-butylènediamine, la pipérazine ; les diamines d'oxyde d'alkylène, telles que la 3-{2-[2-(3-aminopropoxy)éthoxy]- éthoxy}propylamine (également appelée dipropylamine diéthylèneglycol ou DPA-DEG disponible chez Tomah Products, Milton, Wis.), la 2-méthyl-1,5-pentanediamine (Dytec A de DuPont), l'hexane diamine, l'isophorone diamine, la 4,4-méthylènedi- (cyclohexylamine), les éther-amines de la série DPA disponibles chez Tomah Products, Milton, Wis., tel que le dipropylamine propylèneglycol, le dipropylamine dipropylèneglycol, le dipropylamine tripropylèneglycol, le dipropylamine poly(propylène glycol), le dipropylamine éthylèneglycol, le dipropylamine poly(éthylène glycol), le dipropylamine 1,3-propane diol, le dipropylamine 2-méthyl-1,3-propane diol, le dipropylamine 1,4-butane diol, le dipropylamine 1,3-butane diol, le dipropylamine 1,6-hexane diol et le dipropylamine cyclohexane-1,4-diméthanol ; et leurs mélanges.

[0106] La deuxième famille d'extendeurs de chaîne correspond aux composés de formule générale (C). De tels composés ont de préférence un groupe ionique ou potentiellement ionique et deux groupes pouvant réagir avec les groupes isocyanates. De tels composés peuvent éventuellement comprendre deux groupes réactifs avec les groupes isocyanates et un groupe ionique ou capable de former un groupe ionique.

[0107] Le groupe ionique ou potentiellement ionique peut de préférence être choisi parmi les

groupes ammonium ternaire ou quaternaire ou les groupes convertibles en de tels groupes, un groupe carboxyle, un groupe carboxylate, un groupe acide sulfonique et un groupe sulfonate. La conversion, au moins partielle, des groupes convertibles en sel de groupes ammonium ternaire ou quaternaire peut avoir lieu avant ou pendant le mélange avec de l'eau.

[0108] Les extendeurs de chaîne de formule (C) sont de préférence choisis parmi les diaminosulfonates, comme par exemple le sel de sodium de l'acide N-(2-aminoéthyl)-2-aminoéthane sulfonique (AAS), le sel de sodium de l'acide N-(2-aminoéthyl)-2-aminopropionique, et leurs mélanges.

[0109] Le polyuréthane utilisable selon la présente invention peut éventuellement comprendre en outre des composés qui sont respectivement situés aux extrémités des chaînes et terminent lesdites chaînes (terminateurs de chaîne). De tels composés sont notamment décrits dans les brevets U.S. 7 445 770 et/ou U.S. 7 452 770.

[0110] De préférence, la dispersion aqueuse de particules de polyuréthane a une viscosité inférieure à 2000 mPa.s à 23°C, plus préférentiellement inférieure à 1500, et mieux encore inférieure à 1000. De manière encore plus préférée, la dispersion aqueuse de polyuréthane a une température de transition vitreuse inférieure à 0°C.

[0111] De manière également préférée, la dispersion aqueuse de polyuréthane a une teneur en polyuréthane (ou matière active, ou matière sèche) sur la base du poids de la dispersion de 20 à 60% en poids, plus préférentiellement de 25 à 55% en poids et mieux encore de 30 à 50% en poids. On entend par là que la teneur en polyuréthanne (matière sèche) de la dispersion aqueuse est de préférence de 20% à 60% en poids, plus préférentiellement de 25% à 55% en poids et mieux encore de 30% à 50% en poids, par rapport au poids total de la dispersion.

[0112] De manière également préférée, la dispersion aqueuse de particules de polyuréthane a une température de transition vitreuse (Tg) égale ou inférieure à -25°C, de préférence inférieure à -35°C, et plus préférentiellement inférieure à -40°C.

[0113] Les particules de polyuréthane peuvent avoir un diamètre moyen allant jusqu'à environ 1000 nm, par exemple d'environ 50 nm à environ 800 nm, mieux d'environ 100 nm à environ 500 nm. Ces tailles de particules peuvent être mesurées avec un granulomètre laser (par exemple Brookhaven BI90).

[0114] A titre d'exemple non limitatif de dispersions aqueuses de polyuréthane, on peut citer celles vendues sous la dénomination Baycusan® par Bayer telles que, par exemple, Baycusan® C1000 (nom INCI: polyuréthane-34), Baycusan® C1001 (nom INCI: polyuréthane-34), Baycusan® C1003 (nom INCI: polyuréthane-32), Baycusan® C1004 (nom INCI: polyuréthane-35) et Baycusan® C1008 (nom INCI: polyuréthane-48).

[0115] On pourra aussi citer les dispersions aqueuses de polyuréthane de l'acide isophtalique / copolymère d'acide adipique / hexylèneglycol / néopentylglycol / diméthylol Acide /

isophorone-diisocyanate (nom INCI: Polyurethane-1, tel que Luviset® PUR, BASF), le polyuréthane de polycarbonate, de polyuréthane et de polyuréthane aliphatique de polyester aliphatique (tels que la série NEOREZ®, DSM, tel que NEOREZ® R989, NEOREZ® et R-2202).

[0116] Selon un mode de réalisation préféré, la dispersion aqueuse de particules de polyuréthane peut être choisie parmi les dispersions aqueuses de particules de composés ayant pour nom INCI polyuréthane-35 ou les composés ayant pour nom INCI polyuréthane-34.

[0117] De préférence, le ou les composés ayant au moins un groupement acide carboxylique, sont sous forme de dispersions aqueuses de particules de polymères acryliques, plus préférentiellement sous forme de dispersions aqueuses de particules de polymères acryliques filmogènes

[0118] Par « *polymère* », on entend au sens de l'invention un composé correspondant à la répétition d'un ou plusieurs motifs (ces motifs étant issus de composés appelés monomères). Ce ou ces motifs sont répétés au moins deux fois et de préférence au moins 3 fois.

[0119] Par « *polymère filmogène* », on entend un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un film macroscopiquement continu sur un support, notamment sur les matières kératiniques capillaires, et de préférence un film cohésif.

[0120] Par « *polymère acrylique* », on entend au sens de la présente invention un polymère synthétisé à partir d'au moins un monomère choisi parmi acide (méth)acrylique et/ou ester d'acide (méth)acrylique et/ou amide d'acide (méth)acrylique.

[0121] Le ou les motifs issus des monomères acide (méth)acrylique du polymère peut (peuvent) éventuellement se présenter sous forme de sel(s), notamment de métal alcalin, de métal alcalino terreux, d'ammonium ou de base organique.

[0122] Les esters de l'acide (méth)acrylique (encore appelés les (méth)acrylates) sont avantageusement choisis parmi les (méth)acrylates d'alkyle, en particulier d'alkyle en C_1à C $_{30}$, de préférence en C_1 à C_{20}, mieux en C_1 à C_{10}, des (méth)acrylates d'aryle, en particulier d'aryle en C_6 à C_{10}, des (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, en particulier d'hydroxyalkyle en C_2 à C_6.

[0123] Parmi les (méth)acrylates d'alkyle, on peut citer le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'éthyle, le (méth)acrylate de butyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate d'éthyl-2 hexyle, le (méth)acrylate de lauryle, le (méth)acrylate de cyclohexyle.

[0124] Parmi les (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, on peut citer l'acrylate d'hydroxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate d'hydroxyéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxypropyle.

[0125] Parmi les (méth)acrylates d'aryle, on peut citer l'acrylate de benzyle et l'acrylate de phényle.

[0126] Les esters de l'acide (méth)acrylique particulièrement préférés sont les (méth)acrylates d'alkyle, de préférence d'alkyle en C_1 à C_{30}, plus préférentiellement en C_1à C_{20}, encore mieux en C_1 à C_{10}, et encore plus particulièrement en C_1 à C_4.

[0127] Selon la présente invention, le groupement alkyle des esters peut être fluoré, voire perfluoré, c'est-à-dire qu'une partie ou la totalité des atomes d'hydrogène du groupement alkyle sont substitués par des atomes de fluor.

[0128] Comme amides de l'acide (méth)acrylique, on peut par exemple citer les (méth)acrylamides, ainsi que les N-alkyl (méth)acrylamides, en particulier d'alkyl en C_2à C_{12}. Parmi les N-alkyl (méth)acrylamides, on peut citer le N-éthyl acrylamide, le N-t-butyl acrylamide, le N-t-octyl acrylamide et le N-undécylacrylamide.

[0129] Le polymère acrylique selon l'invention peut être un homopolymère ou un co-polymère, avantageusement un copolymère, encore mieux un copolymère d'acide (méth)acrylique et d'esters d'acide (méth)acrylique.

[0130] De préférence, le ou les polymères acryliques selon l'invention comprennent un ou plusieurs motifs issus des monomères suivants :

[0131] a) acide (méth)acrylique; et

[0132] b) (méth)acrylate d'alkyle en C_1 à C_{30}, plus préférentiellement en C_1 à C_{20}, encore mieux en C_1 à C_{10}, et encore plus particulièrement en C_1 à C_4.

[0133] De préférence, la dispersion aqueuse de particules de polymères acryliques ne comprend pas de tensioactif.

[0134] On entend par le terme « *tensioactif* » tout agent capable de modifier la tension superficielle entre deux surfaces.

[0135] Parmi les polymères acryliques selon l'invention, on peut citer les copolymères d'acide (méth)acrylique et de (méth)acrylate de méthyle ou d'éthyle, en particulier les copolymères d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle tels que le composé vendu sous la dénomination commerciale LUVIMER MAE par la société BASF, ou le composé Polyacrylate-2 crosspolymer vendu sous la dénomination commerciale FIXATE SUPERHOLD POLYMER par la société LUBRIZOL, ou le composé Acrylate Copolymer vendu sous la dénomination commerciale DAITOSOL 3000VP3 par la société DAITO KASEI KOGYO, ou encore le composé Acrylate Copolymer vendu sous la dénomination commerciale DAITOSOL 3000SLPN-PE1 ou DAITOSOL 3000SLPN-SD par la société DAITO KASEI KOGYO.

[0136] Le polymère acrylique peut optionnellement comprendre un ou plusieurs monomères additionnels, différents des monomères acide (méth)acrylique et/ou ester d'acide (méth)acrylique et/ou amide d'acide (méth)acrylique.

[0137] A titre de monomère additionnel, on citera par exemple les monomères styréniques,

en particulier le styrène et l'alpha-méthylstyrène, et de préférence le styrène.

[0138] En particulier, le polymère acrylique peut être un copolymère styrène/(méth)acrylate, et notamment un polymère choisi parmi les copolymères issus de la polymérisation d'au moins un monomère styrénique et au moins un monomère (méth)acrylate d'alkyle en C_1 à C_{20}, de préférence en C_1 à C_{10}.

[0139] Le monomère (méth)acrylate d'alkyle en C_1 à C_{10} peut être choisi parmi l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate d'hexyle, l'acrylate d'octyle, l'acrylate de 2-éthyle hexyle.

[0140] Comme polymère acrylique, on peut citer les copolymères styrène/(méth)acrylate(s) commercialisés sous la dénomination JONCRYL 77 par la société BASF, sous la dénomination YODOSOL GH41F par la société AKZO NOBEL et sous la dénomination SYNTRAN 5760 CG par la société INTERPOLYMER.

[0141] De préférence, la composition C comprend au moins une dispersion aqueuse de particules de polymères acryliques.

[0142] Plus préférentiellement, la composition C comprend au moins une dispersion aqueuse de particules de polymères acryliques comprenant un ou plusieurs motifs issus des monomères suivants :

[0143] a) acide (méth)acrylique; et

[0144] b) (méth)acrylate d'alkyle en C_1 à C_{30}, plus préférentiellement en C_1 à C_{20}, encore mieux en C_1 à C_{10}, et encore plus particulièrement en C_1 à C_4.

[0145] De préférence, la dispersion aqueuse de particules de polymère acrylique a une teneur en polymère acrylique (ou matière active, ou matière sèche) sur la base du poids de la dispersion de 20 à 60% en poids, plus préférentiellement de 22 à 55% en poids et mieux encore de 25 à 50% en poids.

Copolymère acrylique siliconé

[0146] Selon un mode de réalisation particulier, le ou les composés siliconés comprenant au moins un groupement carboxylique sont choisis parmi les copolymères acryliques siliconés.

[0147] Ainsi, selon un mode de réalisation particulier, le ou les composés ayant au moins une fonction carboxylique sont choisis parmi les copolymères acryliques siliconés.

[0148] De préférence, ledit ou lesdits copolymères acryliques siliconés comprennent :

- au moins un motif acrylique ou méthacrylique ou crotonique ; et
- au moins un motif polydiméthylsiloxane (PDMS).

[0149] On entend au sens de la présente invention par « *polydiméthylsiloxanes* » (appelé aussi en abréviation, PDMS), en conformité avec l'acceptation générale, tout polymère ou oligomère organosilicié à structure linéaire, de poids moléculaire variable, obtenus par polymérisation et/ou polycondensation de silanes convenablement fonctionnalisés, et constitués pour l'essentiel par une répétition de motifs principaux dans lesquels les

atomes de silicium sont reliés entre eux par des atomes d'oxygène (liaison siloxane Si-O-Si), comportant des radicaux méthyle directement liés par l'intermédiaire d'un atome de carbone sur lesdits atomes de silicium.

[0150] Les chaînes PDMS pouvant être utilisées pour obtenir le copolymère utilisé selon l'invention comportent au moins un groupe radical polymérisable, de préférence situé sur au moins l'une des extrémités de la chaîne, c'est-à-dire que le PDMS peut avoir par exemple un groupe radical polymérisable sur chacune des deux extrémités de la chaîne ou avoir un groupe radical polymérisable sur une extrémité de la chaîne et un groupement terminal triméthylsilyle sur l'autre extrémité de la chaîne.

[0151] Par « *groupe radical polymérisable* », on entend un radical apte à polymériser avec d'autres groupes radicaux polymérisables ou monomères. De préférence, le motif polydiméthylsiloxane comprend au moins un groupe radical polymérisable.

[0152] De préférence, le groupe radical polymérisable comprend au moins un groupement vinylique.

[0153] De préférence, le motif polydiméthylsiloxane (PDMS) comprend au moins un groupe radical polymérisable comprenant au moins un groupement vinylique, de préférence au moins deux groupes radicaux polymérisables comprenant au moins un groupement vinylique, de préférence situé sur au moins l'une des extrémités de la chaîne.

[0154] Comme indiqué précédemment, ledit ou lesdits copolymères acryliques siliconés comprennent au moins un motif acrylique ou méthacrylique ou crotonique, c'est-à-dire au moins un motif comprenant un groupement carboxylique.

[0155] On entend par « *groupement carboxylique* » un groupement fonctionnel COOH ou COO-, le contre-ion du groupement COO- pouvant être choisi parmi les métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux, les ammoniums quaternaires.

[0156] De préférence, ledit ou lesdits copolymères acryliques siliconés comprennent :

- au moins un motif acrylique ou méthacrylique ou crotonique, et au moins un motif ester acrylique ou ester méthacrylique ou ester vinylique ; et
- au moins un motif polydiméthylsiloxane (PDMS).

[0157] Plus préférentiellement, la composition comprend un ou plusieurs copolymères acryliques siliconés comprenant :

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

[0158] Par « *motif crotonique* », on entend un motif issu d'un monomère acide crotonique ou l'un de ses sels.

[0159] Par « *motif crotonate d'alkyle* », on entend un motif issu d'un monomère ester d'acide crotonique, ayant un radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé contenant de 1 à 20 atomes de carbone.

[0160] Par « *motif vinyle alkyle ester* », on entend un motif issu d'un monomère ester de vinyle ayant un radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé contenant de 2 à 20 atomes de carbone.

[0161] Par « *motif vinylacétate* », on entend un motif issu d'un monomère d'acétate de vinyle.

[0162] Selon un mode de réalisation préféré, ledit ou lesdits copolymères acryliques siliconés comprennent :

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

[0163] Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, ledit ou lesdits copolymères acryliques siliconés comprennent :

- au moins un motif crotonique, au moins un motif vinylacétate et au moins un motif vinyle alkyle ester, le radical alkyle étant un radical linéaire ou ramifié, saturé contenant de 6 à 16 atomes de carbone, et
- au moins un motif polydiméthylsiloxane (PDMS) comprenant au moins un groupe radical polymérisable comprenant au moins un groupement vinylique.

[0164] Plus préférentiellement, la composition comprend un ou plusieurs copolymères acryliques siliconés comprenant :

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

[0165] Encore plus préférentiellement, la composition comprend un ou plusieurs co-polymères acryliques siliconés comprenant :

- au moins un motif crotonique, au moins un motif vinylacétate et au moins un motif vinyle alkyle ester, le radical alkyle étant un radical linéaire ou ramifié, saturé contenant de 6 à 16 atomes de carbone ; et
- au moins un motif polydiméthylsiloxane (PDMS) comportant au moins un groupe radical polymérisable comprenant au moins un groupement vinylique.

[0166] Parmi les copolymères acryliques siliconés pouvant être utilisés dans le cadre selon l'invention, on peut citer le composé vendu par la société Wacker Chemie AG sous la dénomination commerciale Belsil® P1101, de nom INCI Crotonic Acid/Vinyl C8-12

Isoalkyl Esters/VA/Bis-Vinyldimethicone Crosspolymer.

[0167] La quantité totale du ou des composés ayant au moins un groupement acide carboxylique va de préférence de 0,1 à 30% en poids, plus préférentiellement de 0,5 à 20% en poids, mieux encore de 0,5 à 15% en poids, et encore plus préférentiellement de 1 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition C.

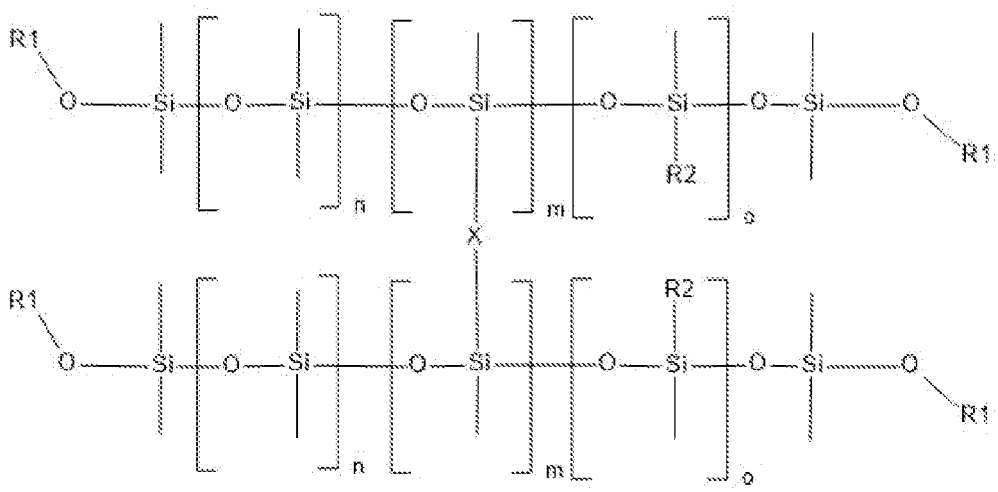
[0168] La quantité totale de la ou des dispersion(s) aqueuse(s) de particules de polymère(s) choisi(s) parmi les polyuréthanes, les polymères acryliques, et leurs mélanges va de préférence de 0,1 à 50% en poids, plus préférentiellement de 0,5 à 40% en poids, mieux encore de 0,5 à 30% en poids, et encore plus préférentiellement de 1 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition C.

[0169] Selon un mode de réalisation particulier, la quantité totale de la ou des dispersion(s) aqueuse(s) de particules de polymère(s) acrylique(s) va de préférence de 0,1 à 50% en poids, plus préférentiellement de 0,5 à 40% en poids, mieux encore de 0,5 à 30% en poids, et encore plus préférentiellement de 1 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition C.

[0170] Avantageusement, la quantité totale en copolymère(s) acrylique(s) siliconés va de 0,1 à 30% en poids, de préférence de 0,5 à 20% en poids, plus préférentiellement de 1 à 15% en poids, mieux de 2 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition C.

Silicone aminée de formule (XIII)

[0171] La composition C employée dans le cadre du procédé de coloration selon l'invention comprend au moins une silicone aminée de formule (XIII) suivante :



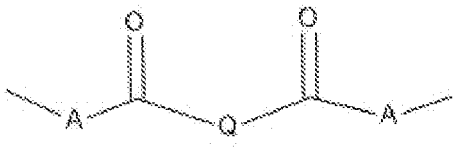
(XIII)

dans laquelle :

- **R1** représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ayant

de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone ;
- **R2** représente indépendamment un radical monovalent de formule $-C_qH_{2q}L$ dans laquelle q est un nombre allant de 2 à 8, et L est un groupement aminé éventuellement quaternisé choisi parmi les groupements :
$-N(R3)_2$; $-N^+(R3)_3\ A^-$; -NR3-Y-$N(R3)_2$ et -NR-Y-$N^+(R3)_3\ A^-$,
dans lesquels **R3,** identique ou différent, représente un atome d'hydrogène, un groupement phényle, un groupement benzyle, ou un radical hydrocarboné saturé monovalent, par exemple un groupement alkyle en C_1-C_{20}; **Y** désigne un groupement de formule C_rH_{2r}, linéaire ou ramifié, r étant un entier allant de 2 à 6, de préférence de 2 à 4; et A^- représente un anion cosmétiquement acceptable, notamment halogénure tel que fluorure, chlorure, bromure ou iodure ;
- **X** représente un radical répondant à la formule (XIV) suivante

(XIV)



dans laquelle :
- **A** représente indépendamment un groupe alkylène ayant de 1 à 10 atomes de carbone linéaire ou ramifié, pouvant être interrompu par au moins un hétéroatome choisi parmi O, S, NH ou un groupement carbonyle (CO), de préférence NH, et
- **Q** représente un groupe alkylène ayant de 1 à 20 atomes de carbone, ledit groupe alkylène étant éventuellement substitué par au moins un groupe alcoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone, un groupement hydroxy ou un groupement aminoalkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, et
- **n** désigne un nombre entier allant de 0 à 500, **m** désigne un nombre entier allant de 1 à 500 et **o** désigne un nombre entier allant de 0 à 500 avec n+m+o variant de 250 à 500.

[0172] On désigne par « *silicone aminée* » toute silicone comportant au moins une amine primaire, secondaire, tertiaire ou un groupement ammonium quaternaire.

[0173] Les masses moléculaires moyennes en poids de ces silicones aminées peuvent être mesurées par Chromatographie par Perméation de Gel (GPC) à température ambiante (25°C) en équivalent polystyrène. Les colonnes utilisées sont des colonnes µ styragel. L'éluant est le THF, le débit est de 1 ml/mn. On injecte 200 µl d'une solution à 0,5% en poids de silicone dans le THF. La détection se fait par réfractométrie et UVmétrie.

[0174] Selon un mode de réalisation préféré, la ou les silicones aminées de formule (XIII) sont telles que :

- **R1** représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone
- **R2** représente indépendamment un radical monovalent de formule $-C_qH_{2q}L$ dans laquelle q est un nombre allant de 2 à 8, et L est un groupement aminé éventuellement quaternisé choisi parmi les groupements :

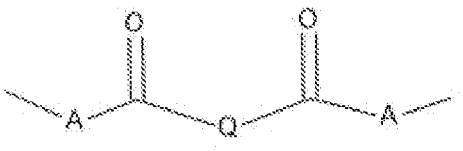
$-N(R3)_2$;

- $N(R3)-CH_2-CH_2-N(R3)_2$;

dans lesquels **R3,** identique ou différent, représente un atome d'hydrogène, un groupement phényle, un groupement benzyle, ou un radical hydrocarboné saturé monovalent, par exemple un groupement alkyle en C_1-C_{20};

- **X** représente un radical répondant à la formule (XIV) suivante

(XIV)



dans laquelle :

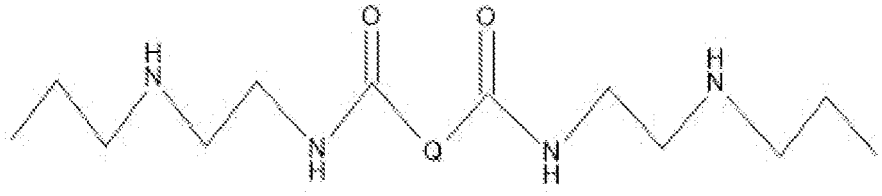
- **A** représente indépendamment un groupe alkylène ayant de 1 à 6 atomes de carbone linéaire ou ramifié, étant interrompu par au moins un hétéroatome choisi parmi O, S, NH ou un groupement carbonyle (CO), de préférence NH, et
- **Q** représente un groupe alkylène ayant de 1 à 10 atomes de carbone, ledit groupe alkylène étant éventuellement substitué par au moins un groupe alcoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone, un groupement hydroxy ou un groupement aminoalkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, et
- **n** désigne un nombre entier allant de 0 à 500, **m** désigne un nombre entier allant de 1 à 500 et **o** désigne un nombre entier allant de 0 à 500 avec n+m+o variant de 250 à 500.

[0175] Selon un mode de réalisation plus préféré, la ou les silicones aminées de formule (XIII) sont telles que :

- **R1** représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone;
- **R2** représente indépendamment un radical monovalent de formule $-C_qH_{2q}L$ dans laquelle q est un nombre allant de 2 à 8, et L est un groupement aminé de formule suivante : $- N(R3)-CH_2-CH_2-N(R3)_2$;

dans laquelle **R3,** représente un atome d'hydrogène,

- **X** représente un radical répondant à la formule (XV) suivante

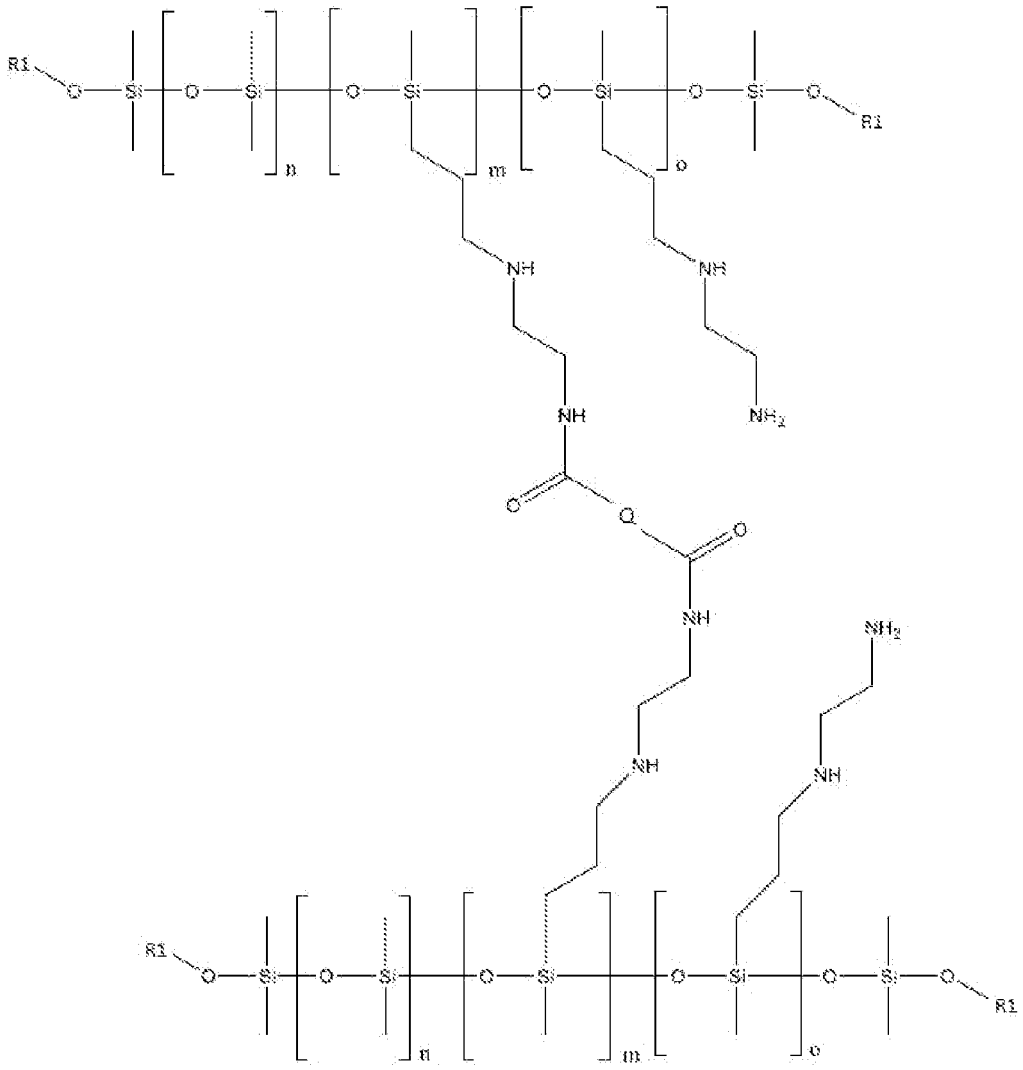


(XV)

dans laquelle :

- **Q** représente un groupe alkylène ayant de 1 à 10 atomes de carbone, ledit groupe alkylène étant éventuellement substitué par au moins un groupe alcoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone, un groupement hydroxy ou un groupement aminoalkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, et,
- **n** désigne un nombre entier allant de 0 à 500, **m** désigne un nombre entier allant de 1 à 500 et **o** désigne un nombre entier allant de 0 à 500 avec n+m+o variant de 250 à 500.

[0176] Selon un mode de réalisation plus préféré, la silicone aminée est de formule suivante (XVI) :



(XVI)

dans laquelle :

- **R1** représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone ;
- **Q** représente un groupe alkylène ayant de 1 à 10 atomes de carbone, ledit groupe alkylène étant éventuellement substitué par au moins un groupe alcoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone, un groupement hydroxy ou un groupement aminoalkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, et,
- **n** désigne un nombre entier allant de 0 à 500, **m** désigne un nombre entier allant de 1 à 500 et **o** désigne un nombre entier allant de 0 à 500 avec n+m+o variant de 250 à 500.

[0177] Selon un mode de réalisation particulier, la ou les silicones aminées de formule (XIII) sont présentes en émulsion ou microémulsion avec des tensioactifs, de préférence avec des tensioactifs non -ioniques tels que le trideceth-10.

[0178] Parmi les silicones aminées de formule (XIII) utilisables dans la composition C, on peut citer la silicone aminée de nom INCI Bis-Hydroxy/Methoxy /Methyl Amodimethicone Crosspolymer.

[0179] On peut également citer le produit commercial BELSIL® DADM 3240 E vendu par la société Wacker.

[0180] La ou (les) silicone(s) aminées(s) de formule (XIII) peuvent être présente(s) en une quantité totale variant de 0,01% à 20%, de préférence de 0,05 à 15%, plus préférentiellement de 0,1 à 10%, plus préférentiellement encore de 0,25 à 8 % en poids par rapport au poids total de la composition C.

Copolymère siliconé bloc :

[0181] La composition C employée dans le cadre du procédé de coloration selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs copolymères siliconés blocs différents des composés siliconés précédemment décrits.

[0182] De préférence, le copolymère siliconé bloc utilisé dans la composition selon l'invention est un copolymère bloc linéaire, c'est-à-dire un copolymère non réticulé, obtenu par extension de chaîne et non par réticulation. Par copolymère bloc (ou séquencé), on désigne un polymère comprenant au moins deux blocs (séquences) distincts. Chaque bloc du polymère est issu d'un type de monomère ou de plusieurs types de monomères différents. Cela signifie que chaque bloc peut être constitué d'un homopolymère ou d'un copolymère ; ce copolymère constituant le bloc pouvant être à son tour statistique ou alterné. A noter également que lorsque le copolymère est « linéaire », en d'autres termes, la structure du polymère n'est ni ramifiée, ni en étoile, ni greffée.

[0183] Le copolymère siliconé bloc, de préférence linéaire, se présente avantageusement sous forme de particules en dispersion dans un milieu aqueux.

[0184] Les copolymères blocs sont obtenus par extension de chaîne.

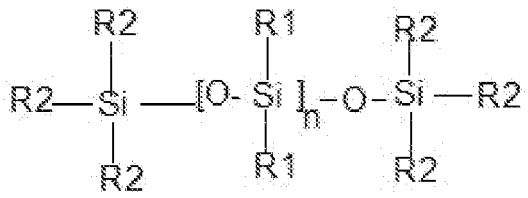
[0185] Les dispersions aqueuses de particules de copolymères siliconés blocs utilisées selon l'invention peuvent être choisies notamment parmi celles décrites dans le document EP-A-874017.

[0186] Selon ce document, on peut notamment obtenir les copolymères siliconés constituant ces particules par réaction d'extension de chaîne, en présence d'un catalyseur, à partir d'au moins :

[0187] - (a) un polysiloxane (i) ayant au moins un groupe réactif et de préférence un ou deux groupes réactifs par molécule ; et

[0188] - (b) un composé organosiliconé (ii) qui réagit avec le polysiloxane (i) par réaction d'extension de chaîne.

[0189] En particulier, le polysiloxane (i) est choisi parmi les composés de formule (XVII) :



(XVII)

[0190] dans laquelle R1 et R2 indépendamment les uns des autres représentent un groupe hydrocarboné ayant de 1 à 20 atomes de carbone et de préférence de 1 à 10 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle ou butyle, ou un groupe aryle tel que phényle, ou un groupe réactif, n est un nombre entier supérieur à 1, à la condition qu'il y ait en moyenne entre un et deux groupes réactifs par polymère.

[0191] On entend par « groupe réactif » tout groupe susceptible de réagir avec le composé organosilicié (ii) pour former un copolymère bloc.

[0192] Comme groupes réactifs, on peut citer l'hydrogène ; les groupes aliphatiquement insaturés et notamment vinyle, allyle ou hexanyle ; le groupe hydroxyle ; les groupes alcoxy tels que méthoxy, éthoxy ou propoxy ; les groupes alcoxy-alcoxy ; le groupe acétoxy ; les groupes aminés, et leurs mélanges. De préférence, plus de 90 % et mieux plus de 98% de groupes réactifs sont en bout de chaîne, c'est-à-dire que les radicaux R2 constituent généralement plus de 90 % et même 98% des groupes réactifs.

[0193] De préférence, n peut être notamment un nombre entier allant de 2 à 100, de préférence de 10 à 30, et mieux de 15 à 25.

[0194] Les polysiloxanes de formule (XVII) sont de préférence des polymères linéaires, c'est-à-dire comportant peu de ramifications, et généralement moins de 2 % en mole des unités siloxane. Par ailleurs, les groupes R1 et R2 peuvent être éventuellement substitués par des groupes aminés, des groupes époxy, des groupes comportant du soufre, du silicium ou de l'oxygène.

[0195] De préférence, au moins 80 % des groupes R1 sont des groupes alkyles et mieux des groupes méthyle.

[0196] De préférence, le groupe réactif R2 est un groupe aliphatiquement insaturé et notamment vinyle.

[0197] Comme polysiloxanes (i), on peut citer notamment le diméthylvinyl-siloxy-polydiméthylsiloxane, composé de formule (XVII) dans laquelle les radicaux R1 sont des radicaux méthyle, et, en bout de chaîne, le radical R2 est un radical vinyle tandis que les deux autres radicaux R2 sont des radicaux méthyle.

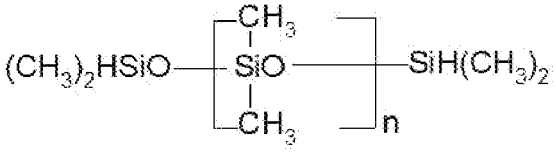
[0198] Le composé organosiliconé (ii) peut être choisi parmi les polysiloxanes de formule (XVII) ou les composés agissant comme agent d'extension de chaîne.

[0199] Si c'est un composé de formule (XVII), le polysiloxane (i) comportera un premier groupe réactif et le composé organosiliconé (ii) comportera un second groupe réactif qui réagira avec le premier.

[0200] Si c'est un agent d'extension de chaîne, ce peut être un silane, un siloxane (disiloxane ou trisiloxane) ou un silazane.

[0201] De préférence, le composé organosiliconé (ii) est un organohydrogenopolysiloxane liquide de formule (XVIII) :

(XVIII)



où n est un nombre entier supérieur à 1 et de préférence supérieur à 10, par exemple allant de 2 à 100, de préférence de 10 à 30 et mieux de 15 à 25. Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, n est égal à 20.

[0202] Les copolymères blocs siliconés utilisés selon l'invention sont avantageusement exempts de groupe(s) oxyalkyléné(s), notamment exempts de groupe(s) oxyéthyléné(s) et/ou oxypropyléné(s).

[0203] Le catalyseur de la réaction entre le polysiloxane et le composé organosiliconé peut être choisi parmi les métaux et notamment parmi le platine, le rhodium, l'étain, le titane, le cuivre et le plomb. Il s'agit de préférence du platine ou du rhodium.

[0204] Le(s) copolymère(s) siliconé(s) bloc(s) utilisés selon l'invention se présentent généralement sous forme d'une dispersion aqueuse de particules, qui peut être notamment obtenue par exemple par mélange de (a) l'eau, (b) au moins un émulsifiant, (c) le polysiloxane (i), (d) le composé organosiliconé (ii) et (e) un catalyseur. De préférence, l'un des constituants (c), (d) ou (e) est ajouté en dernier dans le mélange, afin que la réaction d'extension de chaîne ne commence que dans la dispersion.

[0205] Comme émulsifiants susceptibles d'être utilisés dans le procédé de préparation décrit ci-dessus pour obtenir la dispersion aqueuse de particules, on peut citer les émulsifiants non ioniques ou ioniques (anioniques, cationiques ou amphotères). Il s'agit de préférence d'émulsifiants non ioniques qui peuvent être choisis parmi les polyalkylène glycols éthers d'alcool gras, comportant de 8 à 30 atomes de carbone et de préférence de 10 à 22 atomes de carbone ; les alkylesters de sorbitan polyoxyalkylénés et notamment polyoxyéthylénés, où le radical alkyle comporte de 8 à 30 atomes de carbone et de préférence de 10 à 22 atomes de carbone ; les alkylesters polyoxyalkylénés et notamment polyoxyéthylénés, où le radical alkyle comporte de 8 à 30 atomes de carbone et de préférence de 10 à 22 atomes de carbone ; les polyéthylène glycols ; les polypropylène glycols ; les diéthylène glycols ; et leurs mélanges. La quantité d'émulsifiant(s) est généralement de 1 à 30 % en poids par rapport au poids total du mélange de réaction.

[0206] L'émulsifiant utilisé pour obtenir la dispersion aqueuse de particules est de

préférence choisi parmi les polyéthylène glycol éthers d'alcools gras et leurs mélanges, et notamment les polyéthylène glycol éthers d'alcools comportant 12 ou 13 atomes de carbone et de 2 à 100 motifs oxyéthylénés et de préférence de 3 à 50 motifs oxyéthylénés, et leurs mélanges. On peut citer par exemple le C_{12}-C_{13} Pareth-3, le C_{12}-C_{13} Pareth-23 et leurs mélanges.

[0207] Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, les copolymères siliconés blocs sont obtenues à partir de diméthylvinyl-siloxy-polydiméthylsiloxane (ou divinyldimethicone) comme composé (i), et du composé de formule (XVIII) avec de préférence n=20, comme composé (ii), de préférence en présence d'un catalyseur de type platine, et de préférence sous forme de dispersion de particules obtenue en présence de C_{12}-C_{13} Pareth-3 et C_{12}-C_{13} Pareth-23 comme émulsifiants.

[0208] Comme particules de copolymère siliconé bloc, on peut utiliser notamment le produit commercialisé sous la dénomination HMW 2220 NON IONIC EMULSION par la société Dow Corning (nom CTFA : divinyldimethicone/dimethicone Copolymer / C12-C13 Pareth-3 / C12-C13 Pareth-23), qui est une dispersion aqueuse de copolymère divinyldimethicone / dimethicone, contenant du C_{12}-C_{13} Pareth-3 et du C_{12}-C_{13} Pareth-23.

[0209] Le ou les copolymères siliconés blocs peuvent être présent(s) en une quantité totale variant de 0,01% à 15%, de préférence de 0,05 à 10%, plus préférentiellement de 0,1 à 8%, plus préférentiellement encore de 0,25 à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition C.

Agent colorant

[0210] La composition C employée dans le cadre du procédé selon l'invention comprend un ou plusieurs agent(s) colorant(s) choisi parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges.

[0211] De préférence, la composition C employée dans le cadre du procédé selon l'invention comprend un ou plusieurs pigments.

[0212] Par « *pigment* », on entend tous les pigments apportant de la couleur aux matières kératiniques. Leur solubilité dans l'eau à 25 °C et à pression atmosphérique (760 mmHg) est inférieure à 0,05 % en poids, et de préférence inférieure à 0,01 %.

[0213] 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.

[0214] Ils peuvent être naturels, d'origine naturelle, ou non.

[0215] Ces pigments peuvent se présenter sous forme de poudre ou de pâte pigmentaire. Ils peuvent être enrobés ou non enrobés.

[0216] 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.

[0217] 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.

[0218] 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.

[0219] Le pigment organique peut notamment être choisi parmi les composés nitroso, nitro, azo, xanthène, pyrène, quinoléine, quinoline, anthraquinone, triphénylméthane, fluorane, phtalocyanine, de type complexe métallique, isoindolinone, isoindoline, quinacridone, périnone, pérylène, dicétopyrrolopyrrole, indigo, thioindigo, dioxazine, triphénylméthane, quinophtalone.

[0220] En particulier, les pigments organiques blancs ou colorés peuvent être choisis parmi le carmin, le noir de carbone, le noir d'aniline, le jaune azo, la quinacridone, le bleu de phtalocyanine, les pigments bleus codifiés dans le Color Index sous les références Cl 42090, 69800, 69825, 74100, 74160, les pigments jaunes codifiés dans le Color Index sous les références Cl 11680, 11710, 19140, 20040, 21100, 21108, 47000, 47005, les pigments verts codifiés dans le Color Index sous les références Cl 61565, 61570, 74260, les pigments oranges codifiés dans le Color Index sous les références CI 11725, 45370, 71105, les pigments rouges codifiés dans le Color Index sous les références CI 12085, 12120, 12370, 12420, 12490, 14700, 15525, 15580, 15620, 15630, 15800, 15850, 15865, 15880, 26100, 45380, 45410, 58000, 73360, 73915, 75470, les pigments obtenus par polymérisation oxydante de dérivés indoliques, phénoliques tels qu'ils sont décrits dans le brevet FR 2 679 771.

[0221] A titre d'exemple on peut aussi citer les pâtes pigmentaires de pigment organique telles que les produits vendus par la société HOECHST sous le nom :

- JAUNE COSMENYL IOG : Pigment YELLOW 3 (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).

[0222] 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.

[0223] Le pigment organique peut aussi être une laque. Par laque, on entend les colorants adsorbés sur des particules insolubles, l'ensemble ainsi obtenu restant insoluble lors de l'utilisation.

[0224] 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.

[0225] Parmi les colorants, on peut citer l'acide carminique. On peut également citer les colorants connus sous les dénominations suivantes : D & C Red 21 (CI 45 380), D & C Orange 5 (CI 45 370), D & C Red 27 (CI 45 410), D & C Orange 10 (CI 45 425), D & C Red 3 (CI 45 430), D & C Red 4 (CI 15 510), D & C Red 33 (CI 17 200), D & C Yellow 5 (CI 19 140), D & C Yellow 6 (CI 15 985), D & C Green (CI 61 570), D & C Yellow 1 O (CI 77 002), D & C Green 3 (CI 42 053), D & C Blue 1 (CI 42 090).

[0226] A titre d'exemples de laques, on peut citer le produit connu sous la dénomination suivante : D & C Red 7 (CI 15 850 :1).

[0227] Le pigment peut aussi être un pigment à effets spéciaux. Par pigments à effets spéciaux, on entend les pigments qui créent d'une manière générale une apparence colorée (caractérisée par une certaine nuance, une certaine vivacité et une certaine clarté) non uniforme et changeante en fonction des conditions d'observation (lumière, température, angles d'observation…). Ils s'opposent par-là même aux pigments colorés qui procurent une teinte uniforme opaque, semi-transparente ou transparente classique.

[0228] Il existe plusieurs types de pigments à effets spéciaux, ceux à faible indice de réfraction tels que les pigments fluorescents ou photochromes, et ceux à plus fort indice de réfraction tels que les nacres, les pigments interférentiels ou les paillettes.

[0229] A titre d'exemples de pigments à effets spéciaux, on peut citer les pigments nacrés tels que le mica recouvert de titane, ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica recouvert de titane et d'oxydes de fer, le mica recouvert d'oxyde de fer, le mica recouvert de titane et notamment de bleu ferrique ou d'oxyde de chrome, le mica recouvert de titane et d'un pigment organique tel que défini précédemment ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth. A titre de pigments nacrés, on peut citer les nacres Cellini commercialisées par BASF (Mica-TiO_2-laque), Prestige commercialisée par Eckart (Mica-TiO_2), Prestige Bronze commercialisée par Eckart (Mica-Fe_2O_3) Colorona commercialisée par Merck (Mica-TiO_2-Fe_2

O_3).

[0230] On peut également citer les nacres de couleur or notamment commercialisées par la société BASF sous le nom de Brillant gold 212G (Timica), Gold 222C (Cloisonne), Sparkle gold (Timica), Gold 4504 (Chromalite) et Monarch gold 233X (Cloisonne) ; les nacres bronzes notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Bronze fine (17384) (Colorona) et Bronze (17353) (Colorona) et par la société BASF sous la dénomination Super bronze (Cloisonne) ; les nacres oranges notamment commercialisées par la société BASF sous la dénomination Orange 363C (Cloisonne) et Orange MCR 101 (Cosmica) et par la société MERCK sous la dénomination Passion orange (Colorona) et Matte orange (17449) (Microna) ; les nacres de teinte brune notamment commercialisées par la société BASF sous la dénomination Nu-antique copper 340XB (Cloisonne) et Brown CL4509 (Chromalite) ; les nacres à reflet cuivre notamment commercialisées par la société BASF sous la dénomination Copper 340A (Timica) ; les nacres à reflet rouge notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Sienna fine (17386) (Colorona) ; les nacres à reflet jaune notamment commercialisées par la société BASF sous la dénomination Yellow (4502) (Chromalite) ; les nacres de teinte rouge à reflet or notamment commercialisées par la société BASF sous la dénomination Sunstone G012 (Gemtone) ; les nacres roses notamment commercialisées par la société BASF sous la dénomination Tan opale G005 (Gemtone) ; les nacres noires à reflet or notamment commercialisées par la société BASF sous la dénomination Nu antique bronze 240 AB (Timica), les nacres bleues notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Matte blue (17433) (Microna), les nacres blanches à reflet argenté notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Xirona Silver et les nacres orangées rosées vert doré notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Indian summer (Xirona) et leurs mélanges.

[0231] Toujours à titre d'exemple de nacres, on peut citer également les particules comportant un substrat de borosilicate enrobé d'oxyde de titane.

[0232] Des particules à substrat de verre revêtu d'oxyde de titane sont notamment vendues sous la dénomination METASHINE MC1080RY par la société TOYAL.

[0233] Enfin, comme exemples de nacres, on peut également citer les paillettes de polyéthylène téréphthalate, notamment celles commercialisées par la société Meadowbrook Inventions sous le nom Silver 1P 0.004X0.004 (paillettes argentées). On peut aussi envisager les pigments multicouches basés sur des substrats synthétiques comme l'alumine, la silice, le borosilicate de calcium et de sodium ou le borosilicate de calcium et d'aluminium, et l'aluminium.

[0234] Les pigments à effets spéciaux peuvent également être choisis parmi les particules réfléchissantes, c'est-à-dire notamment des particules dont la taille, la structure,

notamment l'épaisseur de la ou des couches qui la constituent et leurs natures physique et chimique, et l'état de surface, leur permettent de réfléchir la lumière incidente. Cette réflexion peut, le cas échéant, posséder une intensité suffisante pour créer à la surface de la composition ou du mélange, lorsque celui-ci est appliqué sur le support à maquiller, des points de surbrillance visibles à l'œil nu, c'est-à-dire des points plus lumineux qui contrastent avec leur environnement en semblant briller.

[0235] Les particules réfléchissantes peuvent être sélectionnées de manière à ne pas altérer significativement l'effet de coloration généré par les agents de coloration qui leur sont associés et plus particulièrement de manière à optimiser cet effet en termes de rendu de couleur. Elles peuvent plus particulièrement posséder une couleur ou un reflet jaune, rose, rouge, bronze, orangé, brun, or et/ou cuivré.

[0236] Ces particules peuvent présenter des formes variées, notamment être en forme de plaquettes ou globulaires, en particulier sphériques.

[0237] Les particules réfléchissantes, quelle que soit leur forme, peuvent présenter une structure multicouche ou non et, dans le cas d'une structure multicouche, par exemple au moins une couche d'épaisseur uniforme, notamment d'un matériau réfléchissant.

[0238] Lorsque les particules réfléchissantes ne présentent pas de structure multicouche, elles peuvent être composées par exemple d'oxydes métalliques, notamment des oxydes de titane ou de fer obtenus par synthèse.

[0239] Lorsque les particules réfléchissantes présentent une structure multicouche, celles-ci peuvent par exemple comporter un substrat naturel ou synthétique, notamment un substrat synthétique au moins partiellement enrobé par au moins une couche d'un matériau réfléchissant notamment d'au moins un métal ou matériau métallique. Le substrat peut être monomatière, multimatériau, organique et/ou inorganique.

[0240] Plus particulièrement, il peut être choisi parmi les verres, les céramiques, le graphite, les oxydes métalliques, les alumines, les silices, les silicates, notamment les alumino-silicates et les borosilicates, le mica synthétique et leurs mélanges, cette liste n'étant pas limitative.

[0241] Le matériau réfléchissant peut comporter une couche de métal ou d'un matériau métallique.

[0242] Des particules réfléchissantes sont décrites notamment dans les documents JP-A-09188830, JP-A-10158450, JP-A-10158541, JP-A-07258460 et JP-A-05017710.

[0243] Toujours à titre d'exemple de particules réfléchissantes comportant un substrat minéral enrobé d'une couche de métal, on peut citer également les particules comportant un substrat de borosilicate enrobé d'argent.

[0244] Des particules à substrat de verre revêtu d'argent, en forme de plaquettes, sont vendues sous la dénomination MICROGLASS METASHINE REFSX 2025 PS par la société TOYAL. Des particules à substrat de verre revêtu d'alliage nickel/

chrome/molybdène sont vendues sous la dénomination CRYSTAL STAR GF 550, GF 2525 par cette même société.

[0245] On peut également utiliser des particules comprenant un substrat métallique tel que l'argent, l'aluminium, le fer, le chrome, le nickel, le molybdène, l'or, le cuivre, le zinc, l'étain, le magnésium, l'acier, le bronze, le titane, ledit substrat étant enrobé d'au moins une couche d'au moins un oxyde métallique tels que l'oxyde de titane, l'oxyde d'aluminium, l'oxyde de fer, l'oxyde de cérium, l'oxyde de chrome, les oxydes de silicium et leurs mélanges.

[0246] On peut citer à titre d'exemple les poudres d'aluminium, de bronze ou de cuivre enrobées de SiO_2 commercialisées sous la dénomination VISIONAIRE par la société ECKART.

[0247] On peut également citer les pigments à effet interférentiel non fixés sur un substrat comme les cristaux liquides (Helicones HC de Wacker), les paillettes holographiques interférentielles (Geometric Pigments ou Spectra f/x de Spectratek). Les pigments à effets spéciaux comprennent aussi les pigments fluorescents, que ce soit les substances fluorescentes à la lumière du jour ou qui produisent une fluorescence ultraviolette, les pigments phosphorescents, les pigments photochromiques, les pigments thermo-chromiques et les quantum dots, commercialisés par exemple par la société Quantum Dots Corporation.

[0248] 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.

[0249] La taille du pigment utilisé dans la composition selon la présente invention est généralement comprise entre 10 nm et 200 μm, de préférence entre 20 nm et 80 μm, et plus préférentiellement entre 30 nm et 50 μm.

[0250] Les pigments peuvent être dispersés dans la composition grâce à un agent dispersant.

[0251] L'agent dispersant sert à protéger les particules dispersées contre leur agglomération ou floculation. Cet agent dispersant peut-être un tensioactif, un oligomère, un polymère ou un mélange de plusieurs d'entre eux, portant une ou des fonctionnalités ayant une affinité forte pour la surface des particules à disperser. En particulier, ils peuvent s'accrocher physiquement ou chimiquement à la surface des pigments. Ces dispersants présentent, en outre, au moins un groupe fonctionnel compatible ou soluble dans le milieu continu. En particulier, on utilise les esters de l'acide hydroxy-12 stéarique en particulier et d'acide gras en C8 à C20 et de polyol comme le glycérol, la diglycérine, tel que le stéarate d'acide poly(12-hydroxystéarique) de poids moléculaire d'environ 750g/mole tel que celui vendu sous le nom de Solsperse 21 000 par la société Avecia, le polygycéryl-2 dipolyhydroxystéarate (nom CTFA) vendu sous la référence Dehymyls PGPH par la société Henkel ou encore l'acide polyhydroxystéarique tel que

celui vendu sous la référence Arlacel P100 par la société Uniqema et leurs mélanges.

[0252] 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.

[0253] Les pigments utilisés dans la composition peuvent être traités en surface par un agent organique.

[0254] Ainsi les pigments préalablement traités en surface utiles dans le cadre de l'invention sont des pigments qui ont subi totalement ou partiellement un traitement de surface de nature chimique, électronique, électro-chimique, mécano-chimique ou mécanique, avec un agent organique tel que ceux qui sont décrits notamment dans Cosmetics and Toiletries, Février 1990, Vol. 105, p. 53-64 avant d'être dispersés dans la composition conforme à l'invention. Ces agents organiques peuvent être par exemple choisis parmi les cires, par exemple la cire de carnauba et la cire d'abeille ; les acides gras, les alcools gras et leurs dérivés, tels que l'acide stéarique, l'acide hydroxystéarique, l'alcool stéarylique, l'alcool hydroxystéarylique, l'acide laurique et leurs dérivés ; les tensio-actifs anioniques ; les lécithines ; les sels de sodium, potassium, magnésium, fer, titane, zinc ou aluminium d'acides gras, par exemple le stéarate ou laurate d'aluminium ; les alcoxydes métalliques ; le polyéthylène ; les polymères (méth)acryliques, par exemple les polyméthylméthacrylates ; les polymères et co-polymères contenant des motifs acrylates ; les alcanoamines ; les composés siliconés, par exemple les silicones, notamment les polydiméthylsiloxanes,; les composés organiques fluorés, par exemple les perfluoroalkyle éthers ; les composés fluoro-siliconés.

[0255] Les pigments traités en surface utiles dans la composition peuvent aussi avoir été traités par un mélange de ces composés et/ou avoir subi plusieurs traitements de surface.

[0256] 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.

[0257] De préférence, les pigments traités en surface sont recouverts par une couche organique.

[0258] 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.

[0259] 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.

[0260] De préférence, on utilisera un agent organique lié aux pigments de manière covalente.

[0261] L'agent pour le traitement de surface peut représenter de 0,1 à 50 % en poids du poids total du pigment traité en surface, de préférence de 0,5 à 30 % en poids, et encore plus préférentiellement de 1 à 20 % en poids du poids total du pigment traité en surface.

[0262] De préférence, les traitements en surface des pigments sont choisis parmi les traitements suivants :

- un traitement PEG-Silicone comme le traitement de surface AQ commercialisé par LCW;
- un traitement Méthicone comme le traitement de surface SI commercialisé par LCW ;
- un traitement Diméthicone comme le traitement de surface Covasil 3.05 commercialisé par LCW ;
- un traitement Diméthicone / Triméthylsiloxysilicate comme le traitement de surface Covasil 4.05 commercialisé par LCW ;
- un traitement Myristate de Magnésium comme le traitement de surface MM commercialisé par LCW ;
- un traitement Dimyristate d'Aluminium comme le traitement de surface MI commercialisé par Miyoshi ;
- un traitement Perfluoropolyméthylisopropyl éther comme le traitement de surface FHC commercialisé par LCW ;
- un traitement Isostéaryl Sébacate comme le traitement de surface HS commercialisé par Miyoshi ;
- un traitement Phosphate de Perfluoroalkyle comme le traitement de surface PF commercialisé par Daito ;
- un traitement Copolymère acrylate / Diméthicone et Phosphate de 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 Copolymère Acrylate / Diméthicone comme le traitement de surface ASC commercialisé par Daito ;
- un traitement Isopropyl Titanium Triisostéarate comme le traitement de surface ITT commercialisé par Daito ;
- un traitement copolymère Acrylate comme le traitement de surface APD commercialisé par Daito ;

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

[0263] Selon un mode de mode de réalisation particulier de l'invention, l'agent dispersant est présent avec des pigments organiques ou inorganiques sous forme particulaire de taille sous-micronique.

[0264] Par « *sous-micronique* » ou en anglais « *sub-micronic* » on entend des pigments dont la taille particulaire a été micronisée par méthode de micronisation et dont la taille moyenne de particule est inférieure au micromètre (µm), en particulier entre 0,1 et 0,9 µm, et de préférence entre 0,2 et 0,6 µm.

[0265] Selon un mode de réalisation, l'agent dispersant et le ou les pigments sont présents en quantité (dispersant : pigment), selon un ratio pondéral, comprise entre 1 : 4 et 4 : 1, particulièrement entre 1,5 : 3,5 et 3,5 : 1 ou mieux entre 1,75 : 3 et 3 : 1.

[0266] Le ou les agents dispersants peuvent donc avoir un squelette de silicone, tel que le polyéther de silicone et des dispersants de type amino- silicone, différents des silicones aminés mentionnées précédemment. 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.

[0267] Selon un mode de réalisation particulier, le ou les agents dispersants sont de type amino-silicone différents des silicones aminés mentionnées précédemment et sont cationiques.

[0268] De préférence, le ou les pigment(s) est(sont) choisi(s) parmi les pigments minéraux, mixtes minéraux-organiques ou organiques.

[0269] Dans une variante de l'invention, le ou les pigments sont des pigments organiques, préférentiellement des pigments organiques traités en surface par un agent organique choisi parmi les composés siliconés. Dans une autre variante de l'invention, le ou les pigments sont des pigments minéraux.

[0270] De préférence, le ou les pigments sont choisis parmi les oxydes de fer, notamment rouge, jaune, brun ou noir, les nacres notamment le mica enrobé de titane, ou d'oxychlorure de bismuth, le mica enrobé de titane et d'oxydes de fer, ou le mica

enrobé d'oxyde de fer et leurs mélanges.

[0271] À titre d'exemple d'oxyde de fer, on peut citer l'oxyde de fer vendu par la société Sun Chemical sous la dénomination SunPuro® Red Iron Oxide.

[0272] A titre d'exemple de nacre, on peut citer le mica enrobé d'oxyde de fer vendu par la société SUDARSHAN CHEMICAL sous la dénomination PRESTIGE SUPER SOFT BRONZE.

[0273] *Colorant direct*

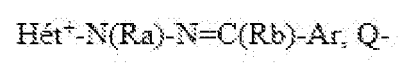
[0274] La composition C employée dans le cadre du procédé selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs colorant(s) direct(s).

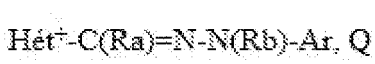
[0275] Par « *colorant direct* », on entend des colorants naturels et/ou de synthèse, différents des colorants d'oxydation. Il s'agit de colorants qui vont diffuser superficiellement sur la fibre.

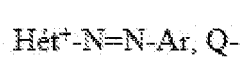
[0276] Ils peuvent être ioniques ou non ioniques, de préférence cationiques ou non ioniques.

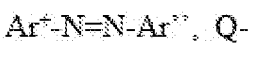
[0277] Des exemples de colorants directs appropriés qui peuvent être mentionnés comprennent les colorants directs azo ; les colorants (poly)méthine tels que les cyanines, les hémicyanines et les styryles ; les colorants carbonyle ; les colorants azine ; les colorants nitro(hétéro)aryle ; les colorants tri(hétéro)arylméthane ; les colorants porphyrine ; les colorants phtalocyanine et les colorants directs naturels, seuls ou sous forme de mélanges.

[0278] Les colorants directs sont de préférence des colorants directs cationiques. On peut mentionner les colorants cationiques hydrazono des formules (XIX) et (XX), les colorants cationiques azo (XXI) et (XXII) ci-dessous :


(XIX),


(XX),


(XXI),


(XXII),

formules (XIX) à (XXII) dans lesquelles :

- Hét+ représente un radical hétéroaryle cationique, préférentiellement à charge cationique endocyclique tel que imidazolium, indolium, ou pyridinium, éventuellement substitué préférentiellement par au moins un groupe (C_1-C_8)alkyle tel que méthyle ;
- Ar+ représente un radical aryle, tel que phényle ou naphtyle, à charge cationique exocyclique préférentiellement ammonium particulièrement tri(C_1-C_8)alkyl-ammonium tel que triméthylammonium ;
- Ar représente un groupement aryle, notamment phényle, éventuellement substitué,

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

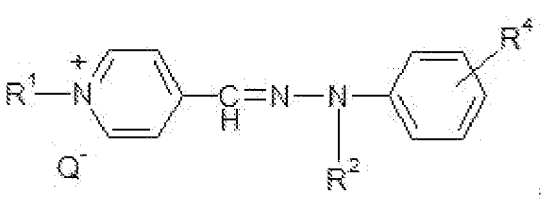
- Ar'' représente un groupement (hétéro)aryle éventuellement substitué tel que phényle ou pyrazolyle éventuellement substitués, préférentiellement par un ou plusieurs groupements (C_1-C_8)alkyle, hydroxyle, (di)(C_1-C_8)(alkyl)amino, (C_1-C_8)alcoxy ou phényle ;

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

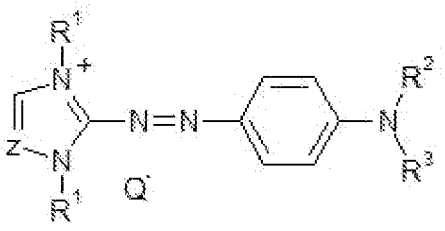
[0279] ou alors le substituant Ra avec un substituant de Het+ et/ou Rb avec un substituant de Ar forment ensemble avec les atomes qui les portent un (hétéro)cycloalkyle ; particulièrement Ra et Rb, représentant un atome d'hydrogène ou un groupement (C_1-C_4)alkyle éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ;

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

[0280] Particulièrement, on peut citer les colorants directs à charge cationiques endocycliques azoïques et hydrazono de formule (XIX) à (XXII) tels que définis précédemment ; plus particulièrement, les colorants directs cationiques à charge cationiques endocycliques décrits dans les demandes de brevets WO 95/15144, WO 95/01772 et EP-714954 ; préférentiellement les colorants directs suivants :



(XXIII)



(XXIV),

Formules (XXIII) et (XXIV) dans lesquelles :

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

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

- R^4 représente un atome d'hydrogène ou un groupement électrodonneur tels que (C_1-C_8)alkyle éventuellement substitué, (C_1-C_8)alcoxy éventuellement substitué, (di)(C_1-C_8)(alkyl)amino éventuellement substitué sur le ou les groupements alkyle par un groupement hydroxyle ; particulièrement R^4 est un atome d'hydrogène,
- Z représente un groupe CH ou un atome d'azote, préférentiellement CH,
- Q- est un contre ion anionique tel que défini précédemment particulièrement halogénure tel que chlorure ou un alkylsulfate tel que méthylsulfate ou mésytyle.

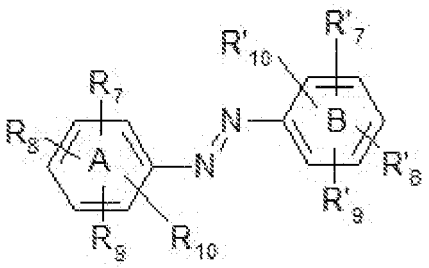
[0281] Particulièrement, les colorants de formule (XXIII) et (XXIV) sont choisis parmi le Basic Red 51, Basic Yellow 87 et Basic Orange 31 ou leurs dérivés avec Q' un contre ion anionique tel que défini précédemment, particulièrement halogénure tel que chlorure ou un alkylsulfate tel que méthylsulfate ou mésytyle.

[0282] Les colorants directs peuvent être choisis parmi les colorants directs anioniques. Les colorants directs anioniques de l'invention sont des colorants communément appelés colorants directs « acides » pour leur affinité avec les substances alcalines. Par colorants directs anioniques on entend tout colorant direct comportant dans sa structure au moins un substituant CO_2R ou SO_3R avec R désignant un atome d'hydrogène ou un cation provenant d'un métal ou d'une amine, ou un ion ammonium. Les colorants anioniques peuvent être choisis parmi les colorants directs nitrés acides, les colorants azoïques acides, les colorants aziniques acides, les colorants triarylméthaniques acides, les colorants indoaminiques acides, le colorants anthraquinoniques acides, les indigoïdes et les colorants naturels acides.

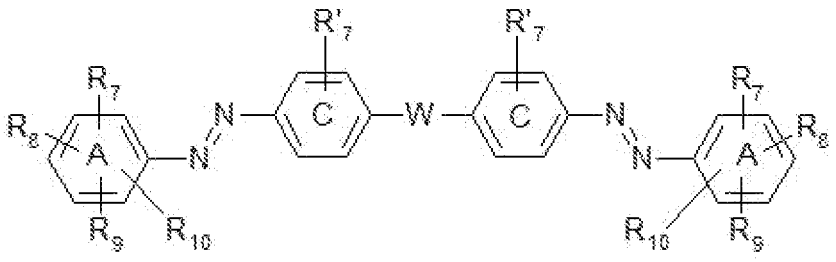
[0283] A titre de colorants acides utiles à l'invention on peut citer les colorants de formules (XXV), (XXV'), (XXVI), (XXVI'), (XXVII), (XXVII'), (XXVIII), (XXVIII'), (XXIX), (XXX), (XXXI) et (XXXII) suivantes :

[0284] a) les colorants azoïques anioniques diaryle de formule (XXV) ou (XXV') :

(XXV),



(XXV'),



[0285] formules (XXV) et (XXV') dans lesquelles :

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

- alkyle ;

[0286] - alkoxy, alkylthio ;

- hydroxy, mercapto ;

- nitro, nitroso ;

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

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

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

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

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

- (di)(alkyl)amino ;

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

- hétéroaryle éventuellement substitué ; préférentiellement un groupement benzothiazolyle ;

- cycloalkyle, notamment cyclohexyle ;

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

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

- W représente une liaison sigma σ, un atome d'oxygène, de soufre, ou un radical

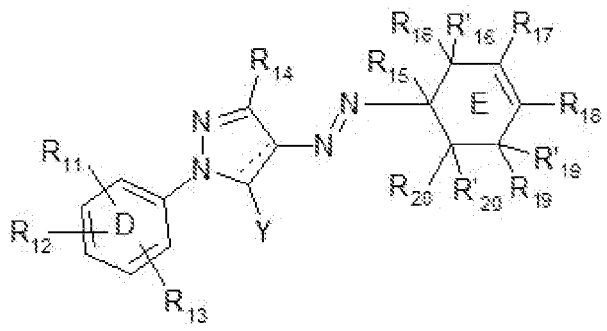
divalent i) –NR- avec R tel que défini précédemment, ou ii) méthylène -C(Ra)(Rb)- avec Ra et Rb identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupement aryle, ou alors Ra et Rb forment ensemble avec l'atome de carbone qui les porte un cycloalkyle spiro ; préférentiellement W représente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

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

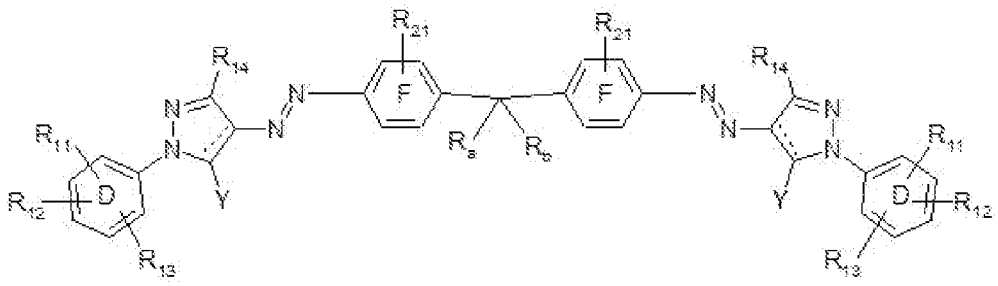
[0287] A titre d'exemple de colorants de formule (XXV) on peut citer : Acid Red 1, Acid Red 4, Acid Red 13, Acid Red 14, Acid Red 18, Acid Red 27, Acid Red 28, Acid Red 32, Acid Red 33, Acid Red 35, Acid Red 37, Acid Red 40, Acid Red 41, Acid Red 42, Acid Red 44, Pigment red 57, Acid Red 68, Acid Red 73, Acid Red 135, Acid Red 138, Acid Red 184, Food Red 1, Food Red 13, Acid Orange 6, Acid Orange 7, Acid Orange 10, Acid Orange 19, Acid Orange 20, Acid Orange 24, Yellow 6, Acid Yellow 9, Acid Yellow 36, Acid Yellow 199, Food Yellow 3; Acid Violet 7, Acid Violet 14, Acid Blue 113, Acid Blue 117, Acid Black 1, Acid Brown 4, Acid Brown 20, Acid Black 26, Acid Black 52, Food Black 1, Food Black 2 ; Food yellow 3 ou sunset yellow;

[0288] et à titre d'exemple de colorants de formule (XXV') on peut citer : Acid Red 111, Acid Red 134, Acid yellow 38 ;

[0289] b) les colorants azo anioniques pyrrazolone de formule (XXVI) et (XXVI') :



(XXVI),



(XXVI'),

formules (XXVI) et (XXVI') dans lesquelles :

- R_{11}, R_{12} et R_{13}, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, d'halogène, un groupement alkyle ou -$(O)_2S(O-)$, M+ avec M+ tel que défini précédemment ;
- R_{14} représente un atome d'hydrogène, un groupement alkyle ou un groupement -C(O)O-, M+ avec M+ tel que défini précédemment ;
- R_{15} représente un atome d'hydrogène ;
- R_{16} représente un groupement oxo auquel cas R'_{16} est absent, ou alors R_{15} avec R_{16} forment ensemble une double liaison ;
- R_{17} et R_{18}, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, ou un groupement choisi parmi :
- $(O)_2S(O-)$-, M+ avec M+ tel que défini précédemment ;
- Ar-O-$S(O)_2$- avec Ar représentant un groupement aryle éventuellement substitué ; préférentiellement un phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements alkyle ;
- R_{19} et R_{20}, forment ensemble soit une double liaison, soit un groupement benzo D', éventuellement substitué ;
- R'_{16}, R'_{19} et R'_{20}, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle, ou hydroxy ;
- R_{21} représente un atome d'hydrogène, un groupement alkyle, ou alkoxy ;
- Ra et Rb identiques ou différents, sont tels que définis précédemment, préférentiellement Ra représente un atome d'hydrogène et Rb représente un groupement aryle ;
- Y représente soit un groupement hydroxy soit un groupement oxo ;
-

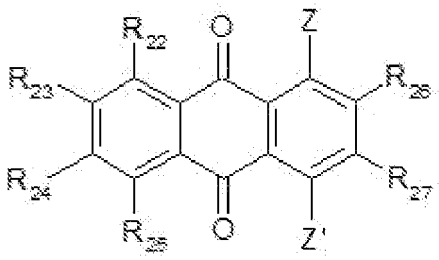
représente une simple liaison lorsque Y est groupement oxo ; et représente une double liaison lorsque Y représente un groupement hydroxy ;

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

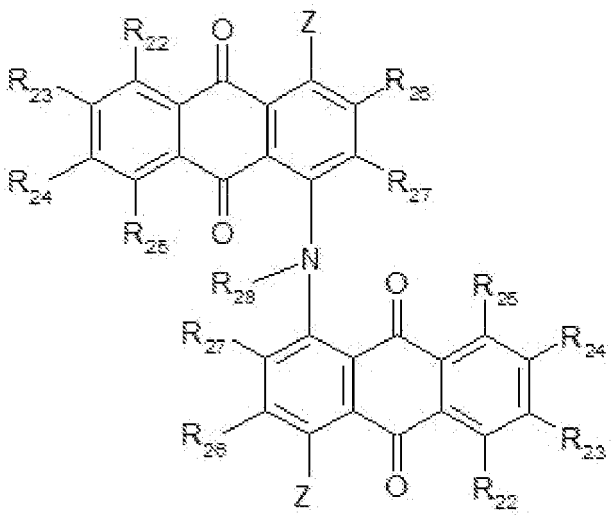
[0290] A titre d'exemple de colorants de formule (XXVI) on peut citer : Acid Red 195, Acid Yellow 23, Acid Yellow 27, Acid Yellow 76, et à titre d'exemple de colorants de formule (XXVI') on peut citer : Acid Yellow 17 ;

[0291] c) les colorants anthraquinones de formule (XXVII) et (XXVII') :

(XXVII),



(XXVII'),



formules (XXVII) et (XXVII') dans lesquelles :

- R_{22}, R_{23}, R_{24}, R_{25}, R_{26} et R_{27}, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, d'halogène, ou un groupement choisi parmi :
- alkyle ;
- hydroxy, mercapto ;
- alkoxy, alkylthio ;
- aryloxy ou arylthio éventuellement substitué, préférentiellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi alkyle et $(O)_2S(O-)$-, M+ avec M+ tel que défini précédemment ;
- aryl(alkyl)amino éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi alkyle et $(O)_2S(O-)$-, M+ avec M+ tel que défini précédemment ;
- (di)(alkyl)amino ;
- (di)(hydroxyalkyl)amino
- $(O)_2S(O-)$-, M+ avec M+ tel que défini précédemment ;
- Z' représente un atome d'hydrogène ou un groupement $NR_{28}R_{29}$ avec R_{28} et R_{29}, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement choisi parmi :
- alkyle ;

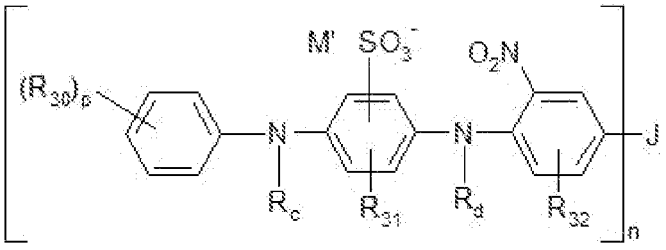
- polyhydroxyalkyle tel que l'hydroxyéthyle ;
- aryle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements particulièrement i) alkyle tel que le méthyle, le n-dodécyle, le n-butyle ; ii) (O)2S(O-)-, M+ avec M+ tel que défini précédemment ; iii) R°-C(X)-X'-, R°-X'-C(X)-, R°-X'-C(X)-X''- avec R°, X, X' et X'' tels que définis précédemment, préférentiellement R° représente un groupement alkyle ;
- cycloakyle, notamment cyclohéxyle ;
- Z représente un groupement choisi parmi hydroxy et $NR'_{28}R'_{29}$ avec R'_{28} et R'_{29}, identiques ou différents, représentent les même atomes ou groupements que R_{28} et R_{29} tels que définis précédemment ;

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

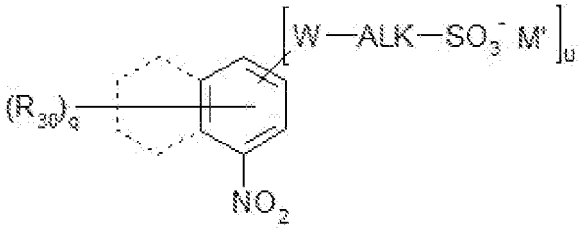
[0292] A titre d'exemple de colorants de formule (XXII) on peut citer : Acid Blue 25, Acid Blue 43, Acid Blue 62, Acid Blue 78, Acid Blue 129, Acid Blue 138, Acid Blue 140, Acid Blue 251, Acid Green 25, Acid Green 41, Acid Violet 42, Acid Violet 43, Mordant Red 3 ; EXT violet N° 2; et à titre d'exemple de colorants de formule (XXVII') on peut citer : Acid Black 48 ;

[0293] d) les colorants nitrés de formule (XXVIII), (XXVIII') :

(XXVIII),



(XXVIII'),



[0294] formules (XXVIII) et (XXVIII') dans lesquelles :

- R_{30}, R_{31} et R_{32}, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, d'halogène, ou un groupement choisi parmi :
- alkyle ;
- alkoxy éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy, alkylthio éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy ;

- hydroxy, mercapto ;
- nitro, nitroso ;
- polyhalogénoalkyle ;
- R°-C(X)-X'-, R°-X'-C(X)-, R°-X'-C(X)-X''- avec R° ; X, X' et X'' tels que définis précédemment ;
- $(O)_2S(O-)$-, M+ avec M+ tel que défini précédemment ;
- (O)CO--, M+ avec M+ tel que défini précédemment ;
- (di)(alkyl)amino ;
- (di)(hydroxyalkyl)amino ;
- hétérocycloalkyle tel que pipéridino, pipérazino ou morpholino ; particulièrement R_{30}, R_{31} et R_{32} représentent un atome d'hydrogène ;
- Rc et Rd, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle ;
- W est tel que défini précédemment ; W représente particulièrement un groupement –NH– ;
- ALK représente un groupement alkylène divalent linéaire ou ramifié, en C_1-C_6 ; particulièrement ALK représente un groupement $–CH_2-CH_2-$;
- n vaut 1 ou 2 ;
- p représente un entier compris inclusivement entre 1 et 5 ;
- q représente un entier compris inclusivement entre 1 et 4 ;
- u vaut 0 ou 1 ;
- lorsque n vaut 1, J représente un groupement nitro, ou nitroso ; particulièrement nitro ;
- lorsque n vaut 2, J représente un atome d'oxygène, de soufre, ou un radical divalent –S(O)m– avec m représentant un entier 1 ou 2 ; préférentiellement J représente un radical $–SO_2–$;
- M' représente un atome d'hydrogène ou un contre-ion cationique ;
-  présent ou absent représente un groupement benzo éventuellement

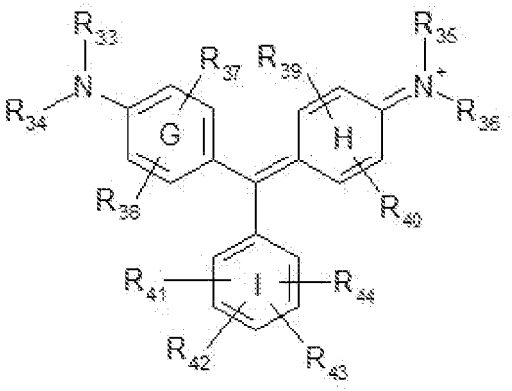
substitué par un ou plusieurs groupement R_{30} tel que défini précédemment,
étant entendu que les formules (XXVIII) et (XXVIII') comprennent au moins un radical sulfonate $(O)_2S(O-)$-, M+ ou un radical carboxylate -C(O)O-, M+; préférentiellement sulfonate de sodium.

[0295] A titre d'exemple de colorants de formule (XXVIII) on peut citer : Acid Brown 13 ; Acid Orange 3 ; à titre d'exemple de colorants de formule (XXVIII') on peut citer : Acid Yellow 1, Sel de sodium de l'acide 2,4-dinitro-1-naphtol-7-sulfonique, Acide 2-pipéridino 5-nitro benzène sulfonique, Acide

2(4'-N,N(2"-hydroxyéthyl)amino-2'-nitro)aniline éthane sulfonique, Acide 4-β-hydroxyéthylamino-3-nitrobenzène sulfonique; EXT D&C yellow 7 ;

[0296] e) les colorants triarylméthane de formule (XXIX) :

(XXIX),



formule (XXIX) dans laquelle :

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

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

- alkyle ;

- alkoxy, alkylthio ;

- (di)(alkyl)amino ;

- hydroxy, mercapto ;

- nitro, nitroso ;

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

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

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

- ou alors deux groupements contigus R_{41} avec R_{42} ou R_{42} avec R_{43} ou R_{43} avec R_{44} forment ensemble un groupement fusionné benzo : I' ; avec I' éventuellement substitués par un ou plusieurs groupements choisi parmi i) nitro ; ii) nitroso ; iii) $(O)_2$ S(O-)-, M+ ; iv) hydroxy ; v) mercapto ; vi) (di)(alkyl)amino ; vii) R°-C(X)-X'- ; viii) R°-X'-C(X)- ; ix) R°-X'-C(X)-X''-; avec M+, R°, X, X', X'' tels que définis précédemment ; particulièrement R_{37} à R_{40} représentent un atome d'hydrogène, et R_{41} à R_{44}

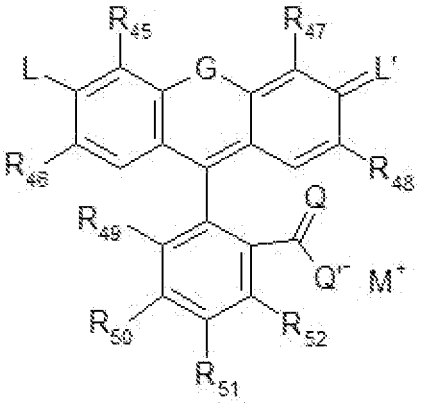
, identiques ou différents représentent un groupement hydroxy ou $(O)_2S(O-)$-, M+ ; et lorsque R_{43} avec R_{44} forment ensemble un groupement benzo, il est substitué préférentiellement par un groupement $(O)_2S(O-)$- ;

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

[0297] A titre d'exemple de colorants de formule (XXIX) on peut citer : Acid Blue 1 ; Acid Blue 3 ; Acid Blue 7, Acid Blue 9 ; Acid Violet 49 ; Acid green 3 ; Acid green 5 ; Acid Green 50.

[0298] f) les colorants dérivés du xanthène de formule (XXX) :

(XXX),



formule (XXX) dans laquelle :

- R_{45}, R_{46}, R_{47} et R_{48}, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un atome d'halogène ;
- R_{49}, R_{50}, R_{51} et R_{52}, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, d'halogène, ou un groupement choisi parmi :
- alkyle ;
- alkoxy, alkylthio ;
- hydroxy, mercapto ;
- nitro, nitroso ;
- $(O)_2S(O-)$-, M+ avec M+ représentant un atome d'hydrogène ou un contre-ion cationique ;
- (O)CO--, M+ avec M+ tel que défini précédemment ;

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

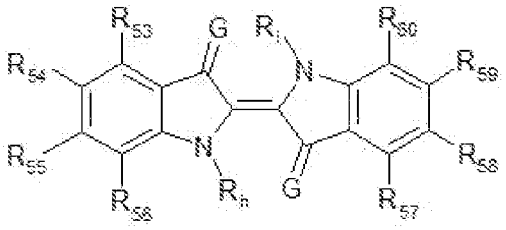
- G représente un atome d'oxygène, de soufre ou un groupement NRe avec Re tel que défini précédemment ; particulièrement G représente un atome d'oxygène ;
- L représente un alcoolate O-, M+ ; un thioalcoolate S-, M+ ou un groupement NRf, avec Rf représentant un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle, et M+ tel que défini précédemment ; M+ est particulièrement du sodium ou du potassium ;

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

[0299] A titre d'exemple de colorants de formule (XXX) on peut citer : Acid Yellow 73 ; Acid Red 51 ; Acid Red 52, Acid Red 87 ; Acid Red 92 ; Acid Red 95 ; Acid Violet 9 ;

[0300] g) les colorants dérivés d'indole de formule (XXXI) :

(XXXI),



formule (XXXI) dans laquelle :

- R_{53}, R_{54}, R_{55}, R_{56}, R_{57}, R_{58}, R_{59} et R_{60}, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement choisi parmi :
- alkyle ;
- alkoxy, alkylthio ;
- hydroxy, mercapto ;
- nitro, nitroso ;
- R°-C(X)-X'-, R°-X'-C(X)-, R°-X'-C(X)-X''- avec R° représentant un atome d'hydrogène, un groupement alkyle ou aryle ; X, X' et X'', identiques ou différents, représentant un atome d'oxygène, de soufre ou NR avec R représentant un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle ;
- $(O)_2S(O-)$-, M+ avec M+ représentant un atome d'hydrogène ou un contre-ion cationique ;
- (O)CO--, M+ avec M+ tel que défini précédemment ;
- G représente un atome d'oxygène, de soufre ou un groupement NRe avec Re tel que défini précédemment ; particulièrement G représente un atome d'oxygène ;
- Ri et Rh, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle ;

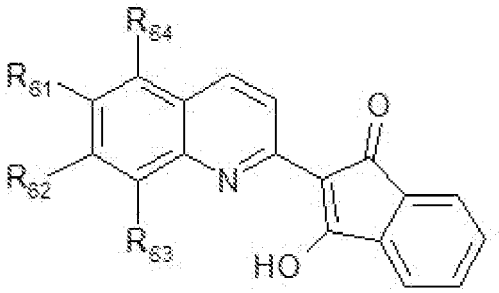
étant entendu que la formule (XXXI) comprend au moins un radical sulfonate (O)2S(O-)-, M+ ou un radical carboxylate -C(O)O-, M+; préférentiellement sulfonate

de sodium.

[0301] A titre d'exemple de colorants de formule (XXXI) on peut citer : Acid Blue 74 ;

[0302] h) les colorants dérivés de quinoléine de formule (XXXII) :

(XXXII),



formule (XXXII) dans laquelle :

- R_{61} représente un atome d'hydrogène, d'halogène ou un groupement alkyle ;
- R_{62}, R_{63}, et R_{64}, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement $(O)_2S(O-)$-, M+ avec M+ représentant un atome d'hydrogène ou un contre-ion cationique ;

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

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

[0303] A titre d'exemple de colorants de formule (XXXII) on peut citer : Acid Yellow 2, Acid Yellow 3 et Acid Yellow 5.

[0304] Parmi les colorants directs naturels utilisables selon l'invention, on peut citer la lawsone, la juglone, l'alizarine, la purpurine, l'acide carminique, l'acide kermésique, la purpurogalline, le protocatéchaldéhyde, l'indigo, l'isatine, la curcumine, la spinulosine, l'apigénidine, les orcéines. On peut également utiliser les extraits ou décoctions contenant ces colorants naturels et notamment les cataplasmes ou extraits à base de henné.

[0305] De préférence, les colorants directs sont choisis parmi les colorants directs anioniques.

[0306] Le ou les agents colorants peuvent être présents en une quantité totale allant de 0,001 à 20 % en poids, de préférence de 0,005 à 15 % en poids par rapport au poids total de la composition C, de préférence le ou les agents colorants sont choisis parmi les pigments.

[0307] Le ou les pigments peuvent être présents en une quantité totale allant de 0,05 à 20 % en poids, de préférence de 0,1 à 15 % en poids, mieux de 0,5 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition C.

[0308] Le ou les colorants directs peuvent être présents en une quantité totale allant de 0,001 à 10 % en poids du poids total de la composition, de préférence de 0,005 à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition C.

Solvant organique

[0309] La composition C employée dans le cadre du procédé selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs solvants organiques.

[0310] De préférence, la composition comprend de l'éthanol.

[0311] Les solvants organiques peuvent être présents en une quantité totale allant de 1 à 30% en poids, de préférence allant de 3 à 20 % en poids, de préférence allant de 5 à 15% en poids par rapport au poids total de la composition C

[0312] La composition C employée dans le cadre du procédé selon l'invention peut être aqueuse. La teneur en eau peut aller de 1 à 90% en poids, de préférence de 10 à 80 % en poids, plus préférentiellement de 20 à 75% en poids par rapport au poids total de la composition C.

Additifs

[0313] La composition C employée dans le cadre du procédé selon l'invention peut contenir tout adjuvant ou additif habituellement utilisé.

[0314] Parmi les additifs susceptibles d'être contenus dans la composition, on peut citer les agents réducteurs, les adoucissants, les agents anti-mousse, les agents hydratants, les filtres UV, les peptisants, les solubilisants, les épaississants, des parfums, les protéines, les vitamines, les épaississant, les conservateurs, les huiles, les cires et leurs mélanges.

[0315] La composition C employée dans le cadre du procédé selon l'invention peut se présenter notamment sous forme de suspension, de dispersion, de gel, d'émulsion, notamment émulsion huile-dans-eau (H/E) ou eau-dans-huile (E/H), ou multiple (E/H/E ou polyol/H/E ou H/E/H), sous forme de crème, de mousse, de stick, de dispersion de vésicules notamment de lipides ioniques ou non, de lotion biphase ou multiphase.

[0316] L'homme du métier pourra choisir la forme galénique appropriée, ainsi que sa méthode de préparation, sur la base de ses connaissances générales, en tenant compte d'une part de la nature des constituants utilisés, notamment de leur solubilité dans le support, et d'autre part de l'application envisagée pour la composition.

Application de la composition D

[0317] Le procédé de coloration des cheveux selon l'invention peut comprendre en outre l'application sur les cheveux d'une composition D comprenant au moins un composé siliconé comprenant au moins un groupement carboxylique.

[0318] De préférence, le composé siliconé comprenant au moins un groupement carboxylique est un composé différent du b) composé ayant au moins un groupement

acide carboxylique, c) de la silicone aminée de formule (XIII) et des copolymères siliconés blocs.

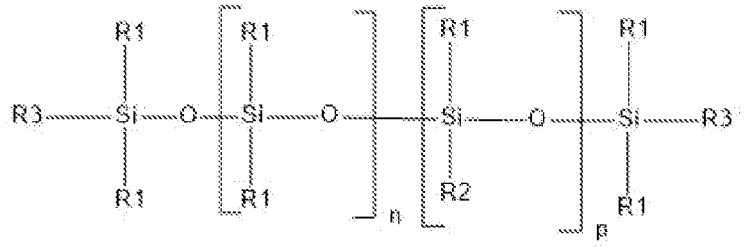
[0319] On entend par « *groupement carboxylique* » un groupement fonctionnel COOH ou COO^-, le contre-ion du groupement COO^- pouvant être choisi parmi les métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux, les ammoniums quaternaires.

[0320] Les silicones susceptibles d'être utilisées peuvent être solubles ou insolubles dans la composition D ; elles peuvent se présenter sous forme d'huile, de cire, de résine ou de gomme ; les huiles et les gommes de silicone sont préférées.

[0321] Les silicones sont notamment décrites en détail dans l'ouvrage de Walter NOLL "Chemistry and Technology of Silicones" (1968), Academie Press.

[0322] De préférence, le ou les composés siliconés comprenant au moins un groupement carboxylique sont choisis parmi les organosiloxanes de formule (XXXIII) suivante :

(XXXIII)



dans laquelle :

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

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

- **R3** représentent indépendamment un groupe alkyle ayant de 1 à 20 atomes de

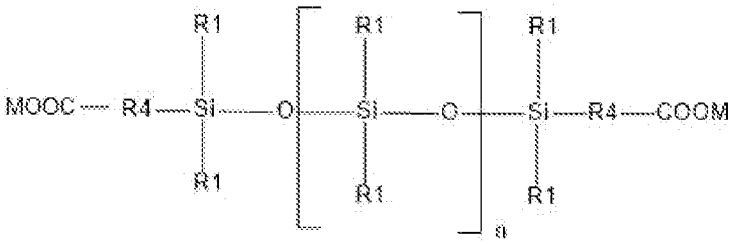
carbone ; un groupement hydroxy ; un groupe R4-COOM avec **R4** représentant un groupe alkylène linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 4 à 16 atomes de carbone, éventuellement interrompu par au moins un hétéroatome choisi parmi l'atome de soufre, l'atome d'azote, l'atome d'oxygène et leurs mélanges, et **M** représentant un atome d'hydrogène ; un métal alcalin ou alcalino-terreux ou un ammonium quaternaire NR'_3, avec **R'** identiques ou différents, représentant H ou alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ; un groupe alcoxy ayant de 1 à 20 atomes de carbone ; un groupe aryle ayant de 6 à 12 atomes de carbone ou un groupe R_a-$(OR_b)_x$ - COOM avec $\mathbf{R_a}$ représentant un groupe alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 4 atomes de carbone, $\mathbf{R_b}$ représentant un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, **x** étant un nombre entier allant de 1 à 200; et **M** représentant un atome d'hydrogène, un métal alcalin ou alcalino-terreux ou un ammonium quaternaire NR'_3, avec **R'** identiques ou différents, représentant H ou un alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ;

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

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

[0323] Notamment, le ou les composés siliconés comprenant au moins un groupement carboxylique peuvent être choisis parmi les organosiloxanes de formule (XXXIV) suivante :

(XXXIV),



dans laquelle :

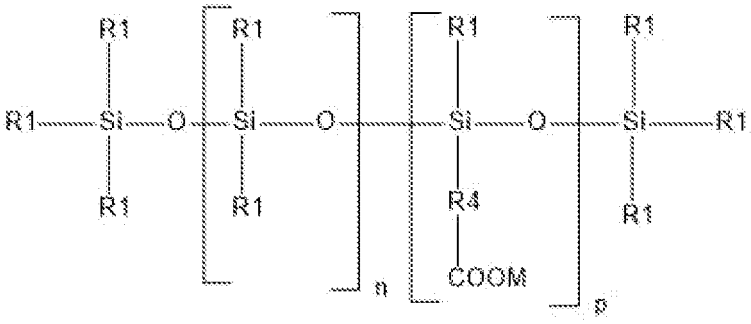
- **R1** représente indépendamment un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone encore mieux de 1 à 6 atomes de carbone ; préférentiellement méthyle ;
- **R4** représente indépendamment un groupe alkylène linéaire ou ramifié, ayant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

représentant un groupe alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 4 atomes de carbone, $\mathbf{R_b}$ représentant un groupe alkylène ayant de 1 à 4 atomes de carbone, et **x** étant un nombre entier allant de 1 à 200 ;

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

[0324] - les organosiloxanes de formule (XXXV) suivante :

(XXXV),

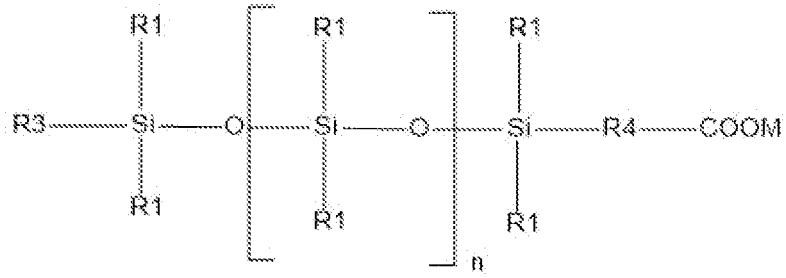


dans laquelle :

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

[0325] - les organosiloxanes de formule (XXXVI) suivante :

(XXXVI)

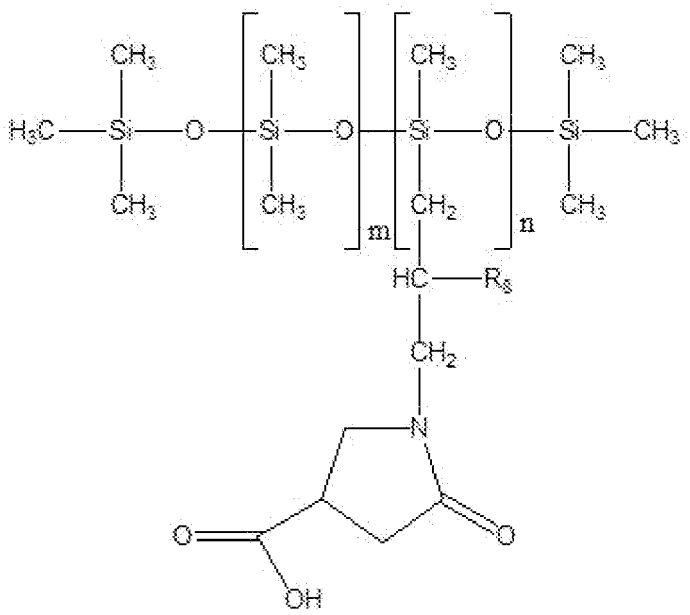


dans laquelle :

- **R1** représente indépendamment un groupe alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone, encore mieux de 1 à 6 atomes de carbone ; préférentiellement méthyle ;
- **R4** représente un groupe alkylène linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 4 à 16 atomes de carbone, éventuellement interrompu par au moins un hétéroatome choisi parmi l'atome de soufre, l'atome d'azote, l'atome d'oxygène et leurs mélanges ; ou bien un groupe divalent R_a-$(OR_b)_x$- avec $\mathbf{R_a}$ représentant un groupe alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 4 atomes de carbone, $\mathbf{R_b}$ représentant un groupe alkylène ayant de 1 à 4 atomes de carbone, et **x** étant un nombre entier allant de 1 à 200 ;
- **R3** représente un groupe alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone; un groupe alcoxy ayant de 1 à 20 atomes de carbone ou un groupe aryle ayant de 6 à 12 atomes de carbone ;
- **M** représente indépendamment un atome d'hydrogène, un métal alcalin ou alcalino-terreux ou un ammonium quaternaire NR'_3, avec **R'** identiques ou différents, représentant H ou un alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ;
- **n** désigne un nombre entier allant de 1 à 1000 ;

[0326] - les organosiloxanes de formule (XXXVII) suivante :

(XXXVII)



dans laquelle :

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

[0327] Parmi les organosiloxanes de formule (XXXIV), on peut citer les polydiméthylsiloxane (PDMS) à fonction terminale carboxy tels que les composés vendus par la société Momentive sous la dénomination commerciale SILFORM INX (nom INCI : Bis-Carboxydecyl dimethicone).

[0328] Parmi les organosiloxanes de formule (XXXV), on peut citer les polydiméthylsiloxane (PDMS) à fonction pendante carboxy tels que les composés vendus par la société Shin Etsu sous la dénomination commerciale X-22-3701E.

[0329] Parmi les organosiloxanes de formule (XXXVI), on peut citer les polydiméthylsiloxane (PDMS) à fonction terminale carboxy tels que les composés vendus par la société Shin Etsu sous la dénomination commerciale X-22-3710.

[0330] Parmi les organosiloxanes de formule (XXXVII), on peut citer les composés vendus par la société Grant Industries sous la dénomination commerciale Grandsil SiW-PCA-10 (nom INCI : Diméthicone (and) PCA Dimethicone (and) Butylène Glycol (and) Decyl Glucoside).

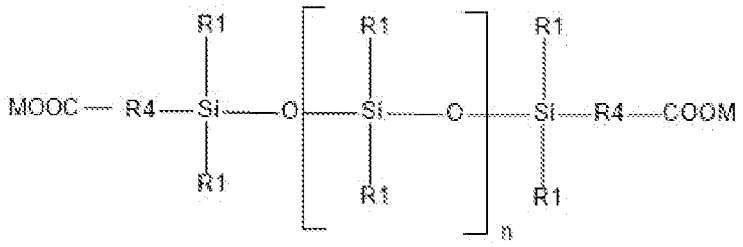
[0331] Les composés siliconés comprenant un groupement carboxylique peuvent par exemple correspondre aux composés décrit dans la demande de brevet EP186507 au nom de Chisso Corporation introduit ici par référence.

[0332] De préférence, le ou les composés siliconés comprenant au moins un groupement carboxylique sont choisis parmi les organopolysiloxane de formule (XXXIV), les orga-

nopolysiloxane de formule (XXXV) et leurs mélanges.

[0333] Plus préférentiellement, le ou les composés siliconés comprenant au moins un groupement carboxylique sont choisis parmi les organopolysiloxane de formule (XXXIV) suivante :

(XXXIV)



dans laquelle :

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

[0334] Avantageusement, la quantité totale en composé(s) siliconé(s) comprenant au moins un groupement carboxylique va de 0,01 à 20% en poids, de préférence de 0,1 à 15% en poids, plus préférentiellement de 0,5 à 10% en poids, mieux de 1 à 5% en poids par rapport au poids total de la composition D.

Huiles

[0335] La composition D peut comprendre une ou plusieurs huile(s).

[0336] De préférence, la composition D comprend une ou plusieurs huile(s). Plus préférentiellement la composition D comprend une ou plusieurs huile(s) choisie(s) parmi les alcanes.

[0337] Par « *huile* », on entend un corps gras liquide à température ambiante (25 °C) et à pression atmosphérique (760 mm Hg ou 1,013 105 Pa).

[0338] L'huile peut être volatile ou non volatile.

[0339] Par « *huile volatile* », on entend une huile susceptible de s'évaporer au contact de la peau en moins d'une heure, à température ambiante et pression atmosphérique. L'huile volatile est une huile cosmétique volatile, liquide à température ambiante. Plus précisément, une huile volatile présente une vitesse d'évaporation comprise entre 0.01 et 200 mg/cm²/min, bornes incluses (voir protocole pour mesurer la vitesse d'évaporation indiquée dans le texte ci-dessous).

[0340] Par « *huile non volatile* », on entend une huile restant sur la peau ou la fibre kératinique à température ambiante et pression atmosphérique. Plus précisément, une huile non volatile présente une vitesse d'évaporation strictement inférieure à 0.01 mg/cm2/min (voir protocole pour mesurer la vitesse d'évaporation indiquée dans le texte ci-dessous).

[0341] De préférence, la composition comprend une ou plusieurs huile(s) choisie(s) parmi les alcanes en C_6-C_{16} et/ou leurs mélanges.

[0342] En ce qui concerne les alcanes en C_6-C_{16}, ces derniers peuvent être linéaires, ramifiés, éventuellement cycliques.

[0343] On peut citer notamment les alcanes ramifiés en C_8-C_{16} comme les iso-alcanes (appelées aussi isoparaffines) en C_8-C_{16}, l'isododécane, l'isodécane, l'isohexadécane et par exemple les huiles vendues sous les noms commerciaux d'Isopars ou de Permetyls, et leurs mélanges.

[0344] On peut citer également les alcanes linéaires, de préférence d'origine végétale, comprenant de 7 à 15 atomes de carbone, en particulier de 9 à 14 atomes de carbone, et plus particulièrement de 11 à 13 atomes de carbone.

[0345] A titre d'exemple d'alcane linéaire convenant à l'invention, on peut citer le n-heptane (C7), le n-octane (C8), le n-nonane (C9), le n-décane (C10), le n-undécane (C11), le n-dodécane (C12), le n-tridécane (C13), le n-tétradecane (C14), le -pentadécane (C15), et leurs mélanges, et en particulier le mélange de n-undécane (C11) et de n-tridécane (C13) décrit à l'exemple 1 de la demande WO2008/155059 de la Société Cognis.

[0346] On peut également citer le n-dodécane (C12) et le n-tétradécane (C14) vendus par Sasol respectivement sous les références PARAFOL 12-97 et PARAFOL 14-97, ainsi que leurs mélanges.

[0347] A titre d'exemple d'alcanes convenant à l'invention, on peut mentionner les alcanes décrits dans les demandes de brevets WO 2007/068371 et WO2008/155059. Ces alcanes sont obtenus à partir d'alcools gras, eux-mêmes obtenus à partir d'huile de coprah ou de palme.

[0348] Selon un mode de réalisation particulier, la composition comprend de l'isododécane. Un tel composé est par exemple l'isododécane vendu sous la référence ISO-DODECANE par INEOS.

[0349] De préférence, la composition D comprend une ou plusieurs huile(s) choisie(s) parmi

les alcanes en C_8-C_{16}, plus préférentiellement parmi l'isododécane, l'isohexadécane, le tetradécane et/ou leurs mélanges.

[0350] Plus préférentiellement, la composition D comprend de l'isododécane.

[0351] La composition D peut comprendre une ou plusieurs huiles présentes en une quantité totale comprise entre 30% et 99% en poids, de préférence entre 50% et 99% en poids, mieux entre 70% et 99% en poids par rapport au poids total de la composition D.

[0352] La composition D peut comprendre au moins au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges tels que décrits précédemment.

Protocole

[0353] La composition C et la composition D éventuelle décrites ci-dessus peuvent être mises en œuvre sur cheveux secs ou humides, ainsi que sur tous types de cheveux, clairs ou foncés, naturels ou colorés, permanentés, décolorés ou défrisés.

[0354] Selon un mode de réalisation préféré, la composition C et la composition D sont appliquées simultanément sur les fibres kératiniques.

[0355] Selon un autre mode de réalisation préféré, la composition D est appliquée sur les cheveux après l'application de la composition C sur les cheveux.

[0356] Selon un autre mode de réalisation préféré, la composition D est appliquée sur les cheveux avant l'application de la composition C sur les cheveux.

[0357] Plus préférentiellement, la composition D est appliquée sur les cheveux après l'application de la composition C sur les cheveux.

[0358] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les cheveux sont lavés avant application de la composition C et de la composition D.

[0359] De préférence, une étape de lavage, de rinçage, d'essorage ou de séchage est mise en œuvre après l'application de la composition C sur les cheveux et optionnellement avant l'application de la composition D sur les cheveux.

[0360] Plus préférentiellement, une étape de séchage est mise en œuvre après l'application de la composition C sur les cheveux et optionnellement avant l'application de la composition D sur les cheveux.

[0361] L'application sur les cheveux peut être mise en œuvre par tout moyen classique, en particulier au moyen d'un peigne, d'un pinceau, d'une brosse, d'une éponge ou aux doigts.

[0362] L'application de la composition C et/ou de la composition C suivi de la composition D sur les cheveux est généralement mise en œuvre à température ambiante (entre 15 à 25°C).

[0363] Après application de la composition C sur les cheveux, on peut attendre entre 1 minute et 6 heures, en particulier entre 1 minutes et 2 heures, plus particulièrement entre 1 minutes et 1 heure, plus préférentiellement entre 1 minutes et 30 minutes, avant

par exemple l'application de la composition D sur les cheveux ou par exemple une étape de lavage, de rinçage, d'essorage ou de séchage.

[0364] De préférence, il n'y a pas de temps de pose après l'application de la composition C sur les cheveux et avant l'application de la composition D sur les cheveux.

[0365] Après l'application de la composition C et/ou de la composition C suivi de la composition D, les cheveux peuvent être laissés à sécher ou séchés, par exemple à une température supérieure ou égale à 30 °C.

[0366] Le procédé selon l'invention peut ainsi comprendre une étape d'application de chaleur sur les fibres kératiniques à l'aide d'un outil chauffant.

[0367] L'étape d'application de chaleur du procédé de l'invention peut être mise en œuvre à l'aide d'un casque, d'un sèche-cheveux, d'un fer à lisser ou à boucler, d'un climazon…

[0368] De préférence, l'étape d'application de chaleur du procédé de l'invention est mise en œuvre à l'aide d'un sèche-cheveux.

[0369] Lorsque le procédé de l'invention met en œuvre une étape d'application de chaleur sur les cheveux, l'étape d'application de chaleur sur les cheveux a lieu après l'application de la composition C et de la composition D éventuelle sur les cheveux.

[0370] Durant l'étape d'application de chaleur sur les cheveux, une action mécanique sur les mèches peut être exercée telle qu'un peignage, un brossage, le passage des doigts.

[0371] Lorsque l'étape d'application de chaleur sur les cheveux est mise en œuvre à l'aide d'un casque ou d'un sèche-cheveux, la température est de préférence comprise entre 30 et 110°C, préférentiellement entre 50 et 90°C.

[0372] Lorsque l'étape d'application de chaleur sur les cheveux est mise en œuvre à l'aide d'un fer à lisser, la température est de préférence comprise entre 110 et 220°C, de préférence entre 140 et 200°C.

[0373] Dans une variante particulière, le procédé de l'invention met en œuvre une étape (c1) d'application de chaleur à l'aide d'un casque, d'un sèche-cheveux ou d'un climazon, de préférence d'un sèche-cheveux et une étape (c2) d'application de la chaleur à l'aide d'un fer à lisser ou à boucler, de préférence d'un fer à lisser.

[0374] L'étape (c1) peut être réalisée avant l'étape (c2).

[0375] Durant l'étape (c1), aussi appelée étape de séchage, les cheveux peuvent être séchés, par exemple à une température supérieure ou égale à 30 °C. Selon un mode de réalisation particulier, cette température est supérieure à 40°C. Selon un mode de réalisation particulier, cette température est supérieure à 45°C et inférieure à 110°C.

[0376] De préférence, si les cheveux sont séchés, ils le sont, en plus d'un apport de chaleur, avec un flux d'air. Ce flux d'air pendant le séchage permet d'améliorer l'individualisation du gainage.

[0377] Durant le séchage, une action mécanique sur les mèches peut être exercée telle qu'un peignage, un brossage, le passage des doigts.

[0378] Durant l'étape (c2), le passage du fer à lisser ou à boucler, de préférence du fer à lisser, peut-être réalisé à une température allant de 110 et 220°C, de préférence entre 140 et 200°C.

[0379] Après l'étape de chauffage, une étape de mise en forme peut être mise en œuvre avec par exemple un fer à lisser, la température pour l'étape de mise en forme est comprise entre 110 et 220°C, de préférence entre 140 et 200°C.

[0380] De préférence, l'invention est un procédé de coloration des cheveux comprenant les étapes suivantes :

i) l'application sur les cheveux d'au moins une composition C comprenant :

a) au moins un composé (poly)carbodiimide tel(s) que décrit(s) précédemment;

b) au moins un composé ayant au moins un groupement acide carboxylique tel(s) que décrit(s) précédemment,

c) au moins une silicone aminée de formule (XIII) telle que décrite précédemment, et

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

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

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

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

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

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

[0381] De préférence, l'étape d'application de la composition C sur les cheveux est répétée plusieurs fois.

[0382] Avantageusement, le procédé de coloration comprend l'étape iv) d'application sur les cheveux d'une composition D comprenant au moins un composé siliconé comprenant au moins un groupement carboxylique tel que décrit précédemment.

[0383] Selon un mode de réalisation préféré, le procédé de coloration selon l'invention est un procédé de coloration des cheveux consistant à mélanger extemporanément au moment de l'emploi au moins deux compositions A et B pour obtenir une composition C et à appliquer la composition C sur les cheveux, avec :

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

- la composition B comprenant au moins un composé ayant au moins un groupement

acide carboxylique tel(s) que décrit(s) précédemment,
la composition A et/ou la composition B comprenant au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges ; et
la composition A et/ou la composition B comprenant au moins une silicone aminée de formule (XIII) telle que décrite précédemment.

[0384] Avantageusement, le procédé de coloration comprend en outre l'application sur les cheveux d'au moins une composition D comprenant au moins un composé siliconé comprenant au moins un groupement carboxylique tel que décrit précédemment, ladite composition D étant appliquée sur les cheveux avant et/ou après l'application de la composition C sur les cheveux.

[0385] De préférence, la composition B comprend au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges.

[0386] De préférence, la composition A ne comprend pas au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges.

[0387] Selon ce mode de réalisation, les compositions A et B sont mélangées de préférence moins de 15 minutes avant l'application sur les cheveux, plus préférentiellement moins de 10 minutes avant l'application sur les cheveux, mieux moins de 5 minutes avant l'application sur les cheveux.

[0388] Le rapport pondéral entre la composition A et la composition B va de préférence 0,1 à 10, préférentiellement de 0,2 à 5, mieux de 0,5 à 2, voire de 0,6 à 1,5.

[0389] Dans un mode de réalisation particulier, le rapport pondéral entre la composition A et la composition B est égal à 1.

[0390] Selon un mode de réalisation préféré, le procédé de coloration des cheveux selon l'invention est un procédé de coloration des cheveux consistant à mélanger extemporanément au moment de l'emploi au moins deux compositions A et B pour obtenir une composition C, et à appliquer la composition C sur les cheveux, avec :

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

la composition A et/ou la composition B comprenant au moins une silicone aminée de formule (XIII) telle que décrite précédemment, et

- optionnellement, l'application sur les cheveux d'au moins une composition D comprenant au moins un composé siliconé comprenant au moins un groupement carboxylique tel que décrit précédemment, ladite composition D étant appliquée sur les cheveux avant et/ou après l'application de la composition C sur les cheveux.

[0391] Selon un mode de réalisation préféré, le procédé de coloration des cheveux selon

l'invention est un procédé de coloration des cheveux consistant à mélanger extemporanément au moment de l'emploi au moins deux compositions A et B pour obtenir une composition C, et à appliquer la composition C sur les cheveux, avec :

- la composition A comprenant au moins un composé (poly)carbodiimide tel(s) que décrit(s) précédemment ; et
- la composition B comprenant au moins un composé ayant au moins un groupement acide carboxylique tel(s) que décrit(s) précédemment, au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges et au moins une silicone aminée de formule (XIII) telle que décrite précédemment; et
- optionnellement, l'application sur les cheveux d'au moins une composition D comprenant au moins un composé siliconé comprenant au moins un groupement carboxylique tel que décrit précédemment, ladite composition D étant appliquée sur les cheveux avant et/ou après l'application de la composition C sur les cheveux.

[0392] La quantité totale du ou des composé (poly)carbodiimide va de préférence de 0,01 à 40% en poids, plus préférentiellement de 0,1 à 30% en poids, mieux de 0,5 à 20% en poids, encore plus préférentiellement de 1 à 12% en poids par rapport au poids total de la composition A.

[0393] La quantité totale du ou des composés ayant au moins un groupement acide carboxylique va de préférence de 2 à 40% en poids, plus préférentiellement de 5 à 30% en poids, mieux de 5 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition B.

[0394] La ou les silicone(s) aminée(s) silicone aminée de formule (XIII) telle que décrite précédemment peuvent être présente(s) en une quantité totale variant de 0,01% à 20%, de préférence de 0,05 à 15%, plus préférentiellement de 0,1 à 10%, plus préférentiellement encore de 0,5 à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition B.

Dispositif à plusieurs compartiments (kit)

[0395] La présente invention concerne également un dispositif pour la coloration des cheveux comprenant un ou plusieurs compartiments contenant :

- dans un premier compartiment, une composition C comprenant :

a) au moins un composé (poly)carbodiimide tel(s) que décrit(s) précédemment;

b) au moins un composé ayant au moins un groupement acide carboxylique tel(s) que décrit(s) précédemment,

c) au moins une silicone aminée de formule (XIII) telle que décrite précédemment, et

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

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

[0396] La présente invention concerne également un dispositif pour la coloration des

cheveux comprenant plusieurs compartiments contenant :
- dans un premier compartiment, une composition A comprenant :
a) au moins un composé (poly)carbodiimide tel(s) que décrit(s) précédemment,
-dans un deuxième compartiment, une composition B comprenant :
b) au moins un composé ayant au moins un groupement acide carboxylique tel(s) que décrit(s) précédemment, et
la composition A et/ou la composition B comprenant c) au moins une silicone aminée de formule (XIII) telle que décrite précédemment,
la composition A et/ou la composition B comprenant d) au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges, et
- optionnellement dans un troisième compartiment, une composition D comprenant au moins un composé siliconé comprenant au moins un groupement carboxylique tel que décrit précédemment.

[0397] Selon un mode de réalisation préféré, le dispositif selon l'invention est un dispositif pour la coloration des cheveux comprenant plusieurs compartiments contenant :
- dans un premier compartiment, une composition A comprenant :
a) au moins un composé (poly)carbodiimide tel(s) que décrit(s) précédemment,
-dans un deuxième compartiment, une composition B comprenant :
b) au moins un composé ayant au moins un groupement acide carboxylique tel(s) que décrit(s) précédemment, et d) au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges, et
la composition A et/ou la composition B comprenant c) au moins une silicone aminée de formule (XIII) telle que décrite précédemment, et
- optionnellement dans un troisième compartiment, une composition D comprenant au moins un composé siliconé comprenant au moins un groupement carboxylique tel que décrit précédemment.

[0398] Selon un mode de réalisation préféré, le dispositif selon l'invention est un dispositif pour la coloration des cheveux comprenant plusieurs compartiments contenant :
- dans un premier compartiment, une composition A comprenant :
a) au moins un composé (poly)carbodiimide tel(s) que décrit(s) précédemment,
-dans un deuxième compartiment, une composition B comprenant :
b) au moins un composé ayant au moins un groupement acide carboxylique tel(s) que décrit(s) précédemment, c) au moins une silicone aminée de formule (XIII) telle que décrite précédemment, et d) au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges, et
- optionnellement dans un troisième compartiment, une composition D comprenant au moins un composé siliconé comprenant au moins un groupement carboxylique tel que décrit précédemment.

[0399] La présente invention va maintenant être décrite de manière plus spécifique par le biais d'exemples, qui ne sont nullement limitatifs de la portée de l'invention. Toutefois les exemples permettent de supporter des caractéristiques spécifiques, variantes, et modes de réalisation préférés de l'invention.

EXEMPLES

[0400] Le ou les (poly)carbodiimide de l'invention sont accessibles par les méthodes de synthèses connues de l'homme du métier à partir de produits commerciaux ou de réactifs synthétisables selon des réactions chimiques également connues de l'homme du métier. On peut citer par exemple l'ouvrage *Sciences of Synthesis* – Houben – Weyl Methods of Molecular Transformations, 2005, Georg Thiem Verlag Kg, Rudigerstrasse 14, D-70469 Stuttgart, ou le brevet américain US 4,284,730 ou la demande canadienne CA 2 509 861.

[0401] Plus particulièrement le procédé de préparation des (poly)carbodiimides de l'invention met en œuvre lors d'une première étape un réactif diisocyanate (1) :

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

formule (1) dans laquelle L_1 est tel que défini précédemment qui réagit en présence de catalyseur de carboimidation (2) tel que ceux décrits dans US 4,284,730 notamment les catalyseurs phosphorés particulièrement choisis parmi les phospholènes oxydes et phospholènes sulfoxydes, les diaza et oxazaphospholanes, de préférence sous atmosphère inerte (azote ou Argon), et en particulier dans un solvant polaire de préférence aprotique tel que le THF, glyme, diglyme, 1,4-dioxane, et DMF, à une température comprise entre la température ambiante et le reflux de solvant, de préférence autour de 140 °C ; pour conduire au composé carbodiimide diisocyanate (3) :

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

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

[0402] Pour obtenir des (poly)carbodiimides « symétriques », lors de la deuxième étape du procédé de préparation, le composé (3) réagit avec 1 équivalent molaire (1 éq) de réactif nucléophile R_1-X_1-H, puis 0,5 éq. de réactif H-E-H avec R_1, X_1 et E tels que définis précédemment, pour conduire au composé « symétrique » selon l'invention (4) :

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

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

[0403] Pour obtenir des (poly)carbodiimides « dissymétriques », lors de la deuxième étape du procédé de préparation, le composé (3) réagit avec 1 équivalent molaire (1 éq) de

réactif nucléophile R_1-X_1-H puis 1 éq. de réactif H-E-H avec R_1, X_1 et E tels que définis précédemment, pour conduire au composé (5) :

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

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

[0404] Selon une variante pour obtenir le composé (5) à partir de (3) il est possible d'ajouter en premier 1 éq. de réactif R_1-X_1-H, puis 0,5 éq. de réactif H-E-H.

[0405] Lors d'une troisième étape le composé (5) réagit avec 1 éq. de composé (6)

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

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

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

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

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

[0406] Il est également possible de faire réagir 1 équivalent molaire de composé O=C=N-L_1-(N=C=N-L_1)$_z$-N=C=O (3') avec 1/w équivalent molaire de H-E-H, puis 1 éq. de réactif nucléophile R_2-X_2-H pour conduire au composé (8) :

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

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

[0407] Ce dernier composé (8) peut ensuite réagir avec 1 éq de composé (4') :

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

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

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

[0408] Les composés (poly)carbodiimides tout comme tous les intermédiaires réactionnels et réactifs peuvent être purifiés avec des méthodes classiques connues par l'homme du métier, telles que l'extraction à l'eau et solvant organique non miscible dans l'eau, précipitation, centrifugation, filtration, et/ou chromatographie.

[0409] **Exemple 1 : Procédé de synthèse du composé (poly)carbodiimide**

[0410] Dans un ballon tricol de 500 mL munit d'un thermomètre, d'un agitateur et d'un tube à reflux, 50 g de dicyclohexylméthane 4,4'-diisocyanate et 0,5 g de

4,5-dihydro-3-methyl-1-phenyl-1H-phosphole 1-oxide ont été introduits sous agitation.

[0411] Le milieu réactionnel a été chauffé à 140°C sous azote pendant 4 heures en suivant la réaction par spectroscopie infrarouge à travers l'absorption des fonctions isocyanate entre 2200 et 2300 cm^{-1}, puis refroidi à 120°C.

[0412] Dans le milieu réactionnel sont introduits sous agitation un mélange de 5,3 g de poly-ethylene glycol monomethyl ether et de 1,2 g de 1,4-butanediol. La température de 120°C est maintenue jusqu'à la disparation totale des fonctions isocyanates suivis par spectroscopie infrarouge à 2200-2300 cm^{-1}, puis refroidi à température ambiante.

[0413] Après refroidissement à température ambiante, le milieu réactionnel est versé au goutte à goutte sous forte agitation dans un bécher en verre de 500 mL contenant 85g d'eau distillée pour conduire au produit désiré sous forme d'un liquide jaune translucide.

[0414] **Exemple 2 : Procédé de synthèse de la silicone aminée de formule (XIII)**

[0415] Dans une émulsion aqueuse contenant 35% d'Amodiméthicone portant des groupements fonctionnels 3-(2-aminoéthylamino)propyle, on ajoute 1,1 équivalents stœchiométriques de L-tartrate de diéthyle.

[0416] Le mélange obtenu est homogénéisé à température ambiante, ce qui donne une émulsion siliconé blanche, lisse et de faible viscosité.

Exemple 3 :

[0417] Les compositions telles que décrites ci-dessous ont été préparées : les quantités sont exprimées en g de matière première en l'état/100g, sauf mention contraire. Dans le tableau 2 ci-dessous, « ma » signifie matière active.

[0418] [Tableaux1]

Composition	**A**
Polycarbodiimide(1)	17,5
Hydroxyéthyl acrylate/sodium acryloyl-diméthyl taurate copolymère (2)	3
Ethanol	20
Eau	Qsp 100

[0419] (1) synthétisé selon le procédé de synthèse décrit à l'exemple 1 (à 40% de matière active dans eau),

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

[0420] [Tableaux2]

Compositions	**B1**	**B2**	**B3**
Acrylates copolymère (3)	29,2	29,2	29,2
Acrylates/Steareth-20 methacrylate co-polymère (4)	2,2	2,2	2,2
Triethanolamine	0,4	0,4	0,4
Oxyde de fer jaune (CI 77492)	2,7	2,7	2,7
Mica et Oxyde de fer rouge (CI 77491)	9,3	9,3	9,3
Amodiméthicone (and) Trideceth-5 (and) Trideceth-10 (5)	4,6 ma		-
Silicone aminée de formule (XIII)(6)	-	4,6 ma	1,5 ma
Copolymère Divinyldiméthicone/ di-méthicone (and) C_{12-13} Pareth-3 (and) C_{12-13} Pareth-23 (7)	-		3,1 ma
Ethanol	3,8	3,8	3,8
Chlorphénésine	0,3	0,3	0,3
p-Hydroxyacétophénone	0.4	0.4	0.4
Phénoxyéthanol	0,5	0,5	0,5
Pentylène glycol	1,9	1,9	1,9
1,2-Hexanediol	0,8	0,8	0,8
Eau	Qsp 100	Qsp 100	Qsp 100

[0421] (3) vendu par la société DAITO KASEI KOGYO sous la dénomination commerciale DAITOSOL 3000SLPN-SD (dispersion aqueuse à 30% de matière active),

[0422] (4) vendu par la société ROHM et HAAS sous la dénomination commerciale ACULYN 22® (terpolymère acide méthacrylique/acrylate d'éthyle/méthacrylate de stéaryle oxyalkyléné à 30% de matière active),

[0423] (5) vendu par la société WACKER sous la dénomination BELSIL ADM LOG 1 (à 15% de matière active)

[0424] (6) synthétisé selon le procédé de synthèse décrit à l'exemple 2

[0425] (7) vendu par la société DOW CORNING sous la dénomination DOW CORNING HMW 2220 NON-IONIC EMULSION (Copolymère bloc divinyldimethicone/ di-methicone en émulsion aqueuse) (à 60% de matière active),

[0426] Trois mélanges sont ensuite effectués. La composition A est mélangée avec chacune

des compositions B1, B2, et B3 à un ratio massique 50/50 pour obtenir trois compositions C1, C2 et C3.

[0427] Ainsi, le procédé mettant en œuvre la composition C1 est un procédé comparatif. Les procédés mettant en œuvre les compositions C2 et C3 sont des procédés selon l'invention.

[0428] Puis, la composition D telle que décrite ci-dessous a été préparée : les quantités sont exprimées en g de matière première en l'état/100g.

[0429] [Tableaux3]

Composition	**D**
Bis-carboxydécyl diméthicone (8)	2
Isododecane	qsp 100

[0430] (8) vendu par la société Momentive Performance Materials sous la dénomination commerciale Silform INX

Exemple 4 :

[0431] Protocole pour l'évaluation de la tenue aux shampoings :

[0432] Chacune des compositions C1 et C3 est appliquée à l'aide d'une petite brosse sur des mèches de cheveux secs naturels à 90% blancs, à raison de 0,8g de composition par gramme de mèche. Les mèches de cheveux sont ensuite démêlées et séchées au sèche-cheveux à chaleur moyenne.

[0433] Puis, la composition D est appliquée sur lesdites mèches de cheveux préalablement traitées par les compositions C1, et C3, à raison de 0,5g de composition par gramme de mèche.

[0434] Les mèches de cheveux sont ensuite démêlées et séchées à l'aide d'un sèche cheveu à chaleur moyenne, puis stockées à une température de 22°C et à une humidité de 35% pendant 24 heures.

[0435] Les mèches de cheveux ainsi colorées sont ensuite soumises à une épreuve de plusieurs shampoings répétés de manière à évaluer la ténacité (la rémanence) de la coloration obtenue aux shampoings, selon le protocole du shampoing décrit ci-dessous.

Protocole du shampoing :

[0436] 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.

[0437] Un shampoing standard (Garnier Ultra Doux) est appliqué de manière homogène sur les mèches colorées à raison de 0,4g de shampoing standard par gramme de mèches, en malaxant doucement les mèches de cheveux dans sa longueur (6 passages) pendant 15 secondes, de la racine à la pointe.

[0438] Les mèches de cheveux sont ensuite placées dans un verre de montre et laissées reposées pendant 1 minute.

[0439] Ensuite, les mèches de cheveux sont rincées à l'eau en passant la mèche entre les doigts (15 passages). Les mèches de cheveux sont ensuite essorées entre deux doigts avant le shampoing suivant.

[0440] Une fois que les épreuves de plusieurs shampoings sont effectuées, les mèches de cheveux sont peignées et séchées au sèche-cheveux.

Résultats

[0441] La rémanence de la couleur des mèches a été évaluée dans le système CIE L*a*b*, au moyen d'un colorimètre Minolta Spectrophotomètre CM3600A (illuminant D65, angle 10°, composante spéculaire incluse).

[0442] Dans ce système L*a*b*, L* représente l'intensité de la couleur, a* indique l'axe de couleur vert/rouge et b* l'axe de couleur bleu/jaune.

[0443] La rémanence de la coloration est évaluée par l'écart de couleur ΔE entre les mèches colorées avant shampoing, puis après avoir subi 5 shampoings selon le protocole décrit ci-dessus. Plus la valeur de ΔE est faible, plus la couleur est rémanente aux shampoings.

[0444] La valeur de ΔE est calculée selon l'équation suivante :

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

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

[0445] [Tableaux4]

Procédés	Nombre de shampoings	L*	a*	b*	ΔE
C1 + D (Comparatif)	0	48,9	19,4	27,8	-
	5	53,5	15,6	24,6	6,7
C3 + D (Invention)	0	49,6	19,8	28,7	-
	5	50,9	17,6	26,6	3,3

[0446] Les mèches de cheveux traitées avec le procédé selon l'invention et lavées avec cinq shampoings présentent des valeurs de ΔE plus faibles que celles des mèches de cheveux traitées avec le procédé comparatif.

[0447] Ainsi, le gainage coloré obtenu avec le procédé selon l'invention présente une rémanence améliorée aux shampoings.

Exemple 5 :

[0448] Protocole pour l'évaluation du toucher lisse et de la souplesse :

[0449] Chacune des compositions C1, C2 et C3 telle que décrite dans l'exemple 3 est appliquée sur des mèches de cheveux naturels châtains (hauteur de ton 4), à raison de 0,8g de composition par gramme de mèche. Les mèches de cheveux sont ensuite séchées au sèche-cheveux à chaleur moyenne, tout en les peignant à l'aide d'un peigne.

[0450] Les mèches de cheveux sont ensuite individualisées à l'aide d'une brosse à brushing.

[0451] Les mèches de cheveux sont ensuite stockées à une température de 22°C et à une humidité de 35% pendant 24 heures.

[0452] Les propriétés en termes de toucher lisse et de souplesse ont alors été évaluées.

Evaluation du toucher lisse

[0453] La performance en matière de toucher lisse sur mèches de cheveux colorées telles que préparées précédemment a été évaluée par 5 experts. La performance a été évaluée lors d'un test à l'aveugle au cours duquel chacun des 5 experts a attribué une note dans la gamme allant de 0 (niveau de lissage très mauvais) à 5 (très bon niveau de lissage) à chacune des mèches de cheveux.

[0454] Pour évaluer la propriété de toucher lisse, l'expert saisit la mèche de cheveu entre le pouce et l'index et fait glisser ses doigts le long de la mèche de la partie supérieure jusqu'aux pointes. Il évalue si les cheveux ne présentent pas d'aspérités, s'ils n'accrochent pas les doigts.

[0455] Les résultats sont rassemblés dans le tableau 5 ci-dessous.

[0456] [Tableaux5]

Procédé mettant en œuvre la composition	**C1 (comparatif)**	**C2 (invention)**	**C3 (invention)**
Moyenne	3,4	4	3,9

[0457] Il apparaît clairement que les mèches de cheveux traitées avec les procédés selon l'invention présentent un toucher significativement plus lisse que celui des mèches de cheveux traitées avec un procédé comparatif.

[0458] Ainsi, le gainage coloré obtenu avec les procédés selon l'invention présente un toucher lisse amélioré.

Evaluation de la souplesse

[0459] La performance en matière de souplesse sur mèches de cheveux colorées telles que préparées précédemment a été évaluée par 5 experts. La performance a été évaluée lors d'un test à l'aveugle au cours duquel chacun des 5 experts a attribué une note dans la gamme allant de 0 (niveau de souplesse très mauvais) à 5 (très bon niveau de souplesse) à chacune des mèches de cheveux.

[0460] Pour évaluer la propriété de souplesse, l'expert prend la mèche de cheveu et la plie deux fois au creux de la paume de sa main et la serre 3 fois, à raison d'une seconde par

serrage.

[0461] Plus les cheveux se laissent plier, courber facilement, meilleure est la souplesse.

[0462] Les résultats sont rassemblés dans le tableau 6 ci-dessous.

[0463] [Tableaux6]

Procédé mettant en œuvre la composition	**C1 (comparatif)**	**C2 (invention)**	**C3 (invention)**
Moyenne	**3,1**	**3,8**	**3,7**

[0464] Il apparaît clairement que les mèches de cheveux traitées avec les procédés selon l'invention présentent une souplesse significativement meilleure que celle des mèches de cheveux traitées avec un procédé comparatif.

[0465] Ainsi, le gainage coloré obtenu avec les procédés selon l'invention présente une souplesse améliorée.

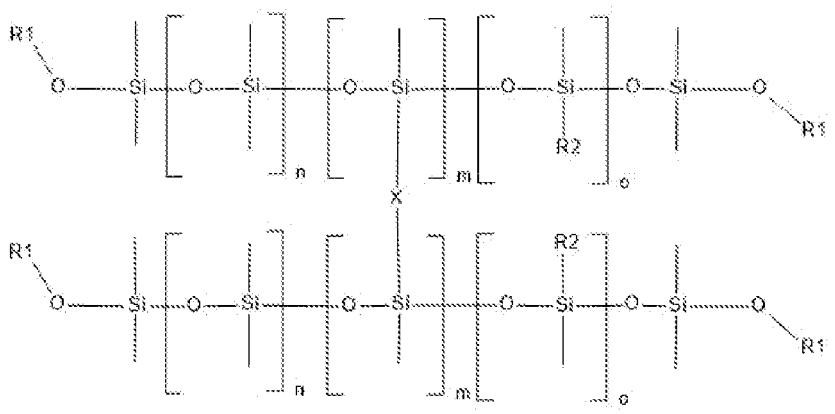
Revendications

[Revendication 1] Procédé de coloration des cheveux comprenant l'application sur les cheveux d'au moins une composition C comprenant :

a) au moins un composé (poly)carbodiimide ;

b) au moins un composé ayant au moins un groupement acide carboxylique,

c) au moins une silicone aminée de formule (XIII) suivante :



(XIII)

dans laquelle :

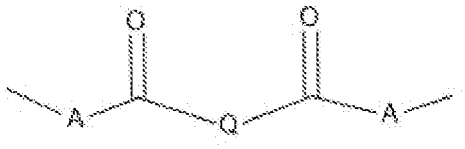
- **R1** représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone ;
- **R2** représente indépendamment un radical monovalent de formule $-C_qH_{2q}L$ dans laquelle q est un nombre allant de 2 à 8, et L est un groupement aminé éventuellement quaternisé choisi parmi les groupements :

$-N(R3)_2$; $-N^+(R3)_3\ A^-$; $-NR3-Y-N(R3)_2$ et $-NR-Y-N^+(R3)_3\ A^-$,

dans lesquels **R3**, identique ou différent, représente un atome d'hydrogène, un groupement phényle, un groupement benzyle, ou un radical hydrocarboné saturé monovalent, par exemple un groupement alkyle en C_1-C_{20}; **Y** désigne un groupement de formule C_rH_{2r}, linéaire ou ramifié, r étant un entier allant de 2 à 6, de préférence de 2 à 4; et $\mathbf{A}^-$ représente un anion cosmétiquement acceptable, notamment halogénure tel que fluorure, chlorure, bromure ou iodure ;

- **X** représente un radical répondant à la formule (XIV) suivante :

(XIV)



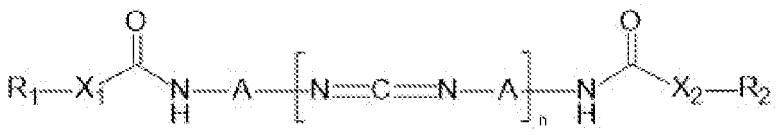
dans laquelle :

- **A** représente indépendamment un groupe alkylène ayant de 1 à 10 atomes de carbone linéaire ou ramifié, pouvant être interrompu par au moins un hétéroatome choisi parmi O, S, NH ou un groupement carbonyle (CO), de préférence NH, et
- **Q** représente un groupe alkylène ayant de 1 à 20 atomes de carbone, ledit groupe alkylène étant éventuellement substitué par au moins un groupe alcoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone, un groupement hydroxy ou un groupement aminoalkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, et
- **n** désigne un nombre entier allant de 0 à 500, **m** désigne un nombre entier allant de 1 à 500 et **o** désigne un nombre entier allant de 0 à 500 avec n+m+o variant de 250 à 500., et

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

[Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, caractérisée en ce que le ou les composé(s) (poly)carbodiimide est (sont) choisi(s) parmi les composés de formule (I) suivante :

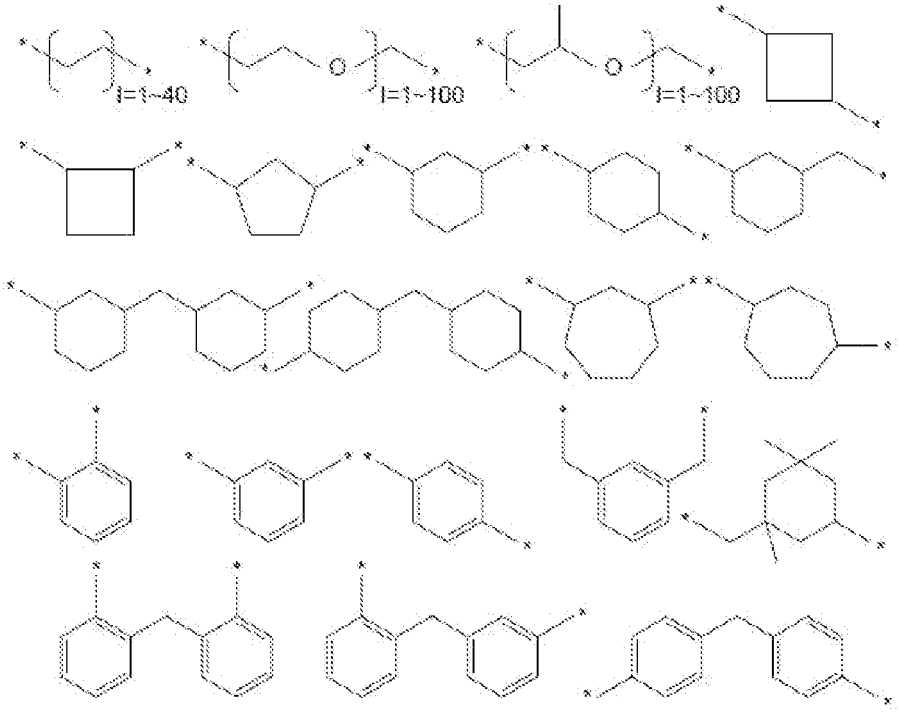
(I)



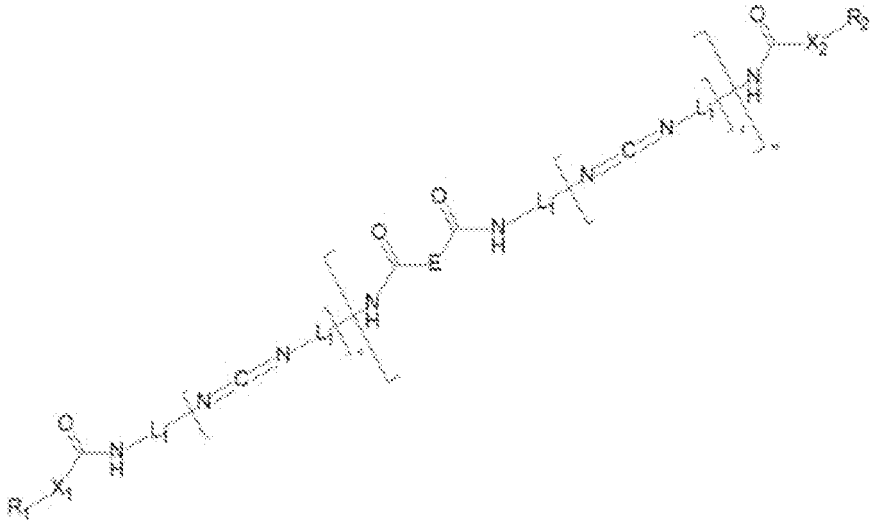
dans laquelle :

- X_1 et X_2 représentent, indépendamment, un atome d'oxygène O, un atome de soufre S ou un groupement NH ;
- R_1 et R_2 représentent indépendamment un groupement choisi parmi un radical hydrocarboné, de préférence alkyle, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), un groupement choisi parmi les groupements alkoxysilyle, hydroxysilyle, acétoxysilyle, vinylsilyle, acrylalkylsilyle, méthacrylalkylsilyle, crotonylalkylsilyle, carboxyanhydridoalkylsilyle, carboxyalkylsilyle, hydroxyalkylsilyle, aldéhydoalkylsilyle, mercaptoalkylsilyle, norbornénylsilyle, acylpentadiénylal-

kylsilyle, maléimidoalkylsilyle, sulphonylalkylsilyle, (méth)acrylalkyle, crotonylalkyle, alkylépoxyde tel que propylépoxyde ou butylépoxyde, et azacyclopropane, et un radical hydrocarboné, de préférence alkyle, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s) et par un ou plusieurs groupements choisis parmi les groupements alkoxysilyle, hydroxysilyle, acétoxysilyle, vinylsilyle, acrylalkylsilyle, méthacrylalkylsilyle, crotonylalkylsilyle, carboxyanhydridoalkylsilyle, carboxyalkylsilyle, hydroxyalkylsilyle, aldéhydoalkylsilyle, mercaptoalkylsilyle, norbornénylsilyle, acylpentadiénylalkylsilyle, maléimidoalkylsilyle, sulphonylalkylsilyle, (méth)acrylalkyle, crotonylalkyle, alkylépoxyde tels que propylépoxyde ou butylépoxyde, et azacyclopropane ;
- n désigne un nombre entier allant de 1 à 1000 ; et
- A est un monomère choisi parmi les composés ci-dessous :



[Revendication 3] Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le ou les composé(s) (poly)carbodiimide est (sont) choisi(s) parmi les composés de formule (II) suivante :



(II),

dans laquelle

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

[Revendication 4] Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le ou les composé(s) (poly)carbodiimide est (sont) choisi(s) parmi les composés de formule (II) dans laquelle :

- X_1 et X_2 représentent indépendamment un atome d'oxygène ;
- R_1 et R_2, sont choisis indépendamment parmi les dialkylaminoalcools, les esters alkyliques d'acide hydroxycarboxylique et les éthers monoalkyliques de (poly)alkylèneglycol, dans lesquels un groupement hydroxy a été retiré, et leurs mélanges;
- n et z désignent un nombre entier allant de 1 à 20, avec $n+z \geq 2$ et w est égal à 1 ;
- L1 est choisi parmi un radical hydrocarboné aliphatique divalent en C_1-C_{18}, un radical cycloalkylène en C_3-C_{15}, un groupement hétérocycloalkylène en C_3-C_{12}, ou un groupement arylène en C_6-C_{14}, et leurs mélanges ;
- E représente indépendamment un groupement choisi parmi :
- -O-R_3-O-; -S-R_4-S-; -R_5-N(R_6)-R_4-N(R_6)-R_5-;
dans lequel R3 et R4 sont choisis indépendamment parmi un radical arylène en C_6-C_{14}, un radical cycloalkylène en C_3-C_{12}, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_{18}, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges ;
- lorsque R_5 n'est pas une liaison covalente, R_5 est choisi parmi un radical arylène en C_6-C_{14}, un radical cycloalkylène en C_3-C_{12}, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_{18}, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges ; et
- R_6 est choisi parmi un radical arylène en C_6-C_{14}, un radical cycloalkylène en C_3-C_{12}, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_{18}, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges.

[Revendication 5] Procédé selon la revendication 3 ou 4, caractérisé en ce que le ou les composé(s) (poly)carbodiimide est (sont) choisi(s) parmi les composés de formule (II) dans laquelle :
- X_1 et X_2 représentent indépendamment un atome d'oxygène ;
- R_1 et R_2, sont indépendamment des éthers monoalkyliques de (poly)alkylèneglycol, dans lesquels un groupement hydroxy a été retiré ;
- n et z désignent un nombre entier allant de 1 à 20, avec $n+z \geq 2$ et w est égal à 1 ;
- L_1 est un radical cycloalkylène en C_3-C_{15} ;
- E représente indépendamment un groupement choisi parmi :
-O-R_3-O-; -S-R_4-S-; -R_5-N(R_6)-R_4-N(R_6)-R_5- ;
dans lequel R_3 et R_4 sont choisis indépendamment parmi un radical arylène en C_6-C_{14}, un radical cycloalkylène en C_3-C_{12}, un radical

alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_{18}, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges ;
- lorsque R_5 n'est pas une liaison covalente, R_5 est choisi parmi un radical arylène en C_6-C_{14}, un radical cycloalkylène en C_3-C_{12}, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_{18}, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges ; et
- R_6 est choisi parmi un radical arylène en C_6-C_{14}, un radical cycloalkylène en C_3-C_{12}, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_{18}, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges.

[Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 5, caractérisé en ce que le ou les composé(s) (poly)carbodiimide est (sont) choisi(s) parmi les composés de formule (II) dans laquelle :
- X_1 et X_2 représentent indépendamment un atome d'oxygène ;
- R_1 et R_2, représentent indépendamment le composé de formule (VI) suivante :

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

dans laquelle R_{13} représente un groupe alkyle en C_1-C_4 ou un phényle, de préférence un groupe alkyle en C_1-C_4, plus préférentiellement un méthyle, R_{14} représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyl en C_1 - C_4, de préférence un atome d'hydrogène et q désigne un nombre entier allant de 4 à 30 ;
- n et z désignent un nombre entier allant de 1 à 20, avec n+z allant de 4 à 10 et w est égal à 1 ;
- L_1 est un radical cycloalkylène en C_3-C_{15} tel que cyclopentylène, cycloheptylène, cyclohexylène et le 4,4-dicyclohexylène méthane, et
- E représente un groupement -O-R_3-O- dans lequel R_3 est choisi parmi un radical arylène en C_6-C_{14}, un radical cycloalkylène en C_3-C_{12}, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_{18}, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges.

[Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 6, caractérisé en ce que le ou les composé(s) (poly)carbodiimide est (sont) choisi(s) parmi les composés de formule (II) dans laquelle :
- X_1 et X_2 représentent indépendamment un atome d'oxygène ;
- R_1 et R_2, représentent indépendamment le composé de formule (VI) suivante :

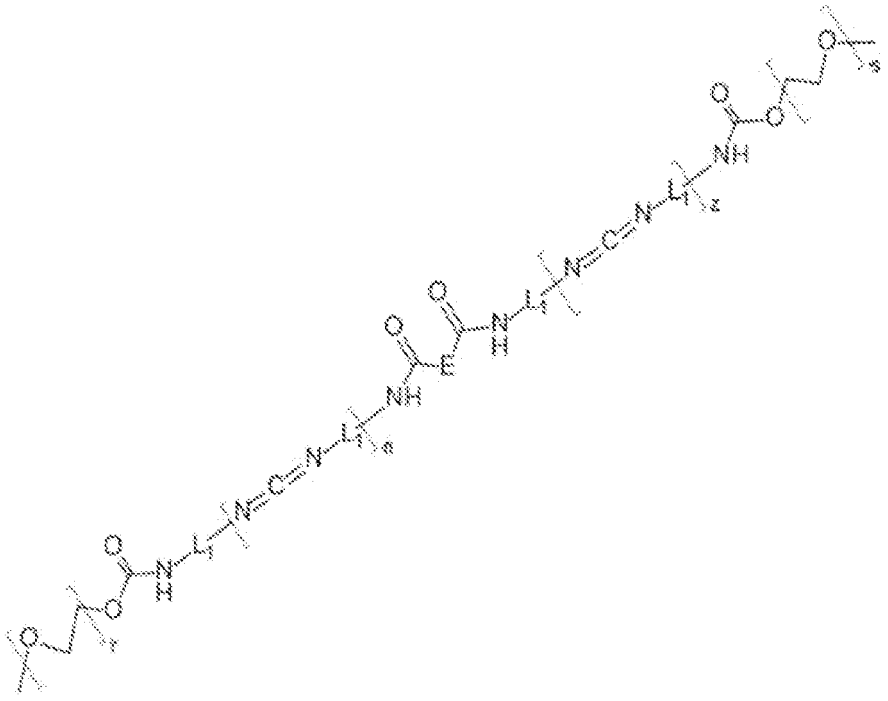
R_{13}-[O-CH_2-C(H)(R_{14})]$_q$- (VI),

dans laquelle R_{13} représente un groupe alkyle en C_1-C_4 ou un phényle,

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

- n et z désignent un nombre entier allant de 1 à 20, avec n+z allant de 4 à 10, et w est égal à 1 ;
- L_1 est un radical cycloalkylène en C_3-C_{15} tel que le cyclopentylène, le cycloheptylène, le cyclohexylène et le 4,4-dicyclohexylène méthane, de préférence le 4,4-dicyclohexylène méthane ; et
- E représente un groupement- -O-R_3-O- dans lequel R_3 représente un radical alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_{18} tel que le méthylène, propylène, butylène, éthylène, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s).

[Revendication 8] Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 7, caractérisé en ce que le ou les composé(s) (poly)carbodiimide est(sont) choisi(s) parmi les composés de formule (XII) suivante :



(XII),

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

et r et s désignent un nombre entier allant de 4 à 30.

[Revendication 9] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la quantité totale du ou des composé(s) (poly)carbodiimide va de 0,01 à 20% en poids, de préférence de 0,1 à 15% en poids, plus préférentiellement de 0,2 à 10% en poids, encore plus préférentiellement de 0,5 à 8% en poids, mieux de 1 à 6% en poids par rapport au poids total de la composition C.

[Revendication 10] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les composés ayant au moins un groupement acide carboxylique sont choisis parmi les composés siliconés comprenant au moins un groupement carboxylique, les polyuréthanes, les polymères acryliques et leurs mélanges, de préférence parmi les polyuréthanes, les polymères acryliques et leurs mélanges.

[Revendication 11] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les composés ayant au moins un groupement acide carboxylique sont sous forme de dispersions aqueuses de particules de polymère(s) choisis parmi les polyuréthanes, les polymères acryliques et leurs mélanges, de préférence sous forme de dispersions aqueuses de particules de polymères acryliques, plus préférentiellement sous forme de dispersions aqueuses de particules de polymères acryliques filmogènes.

[Revendication 12] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la quantité totale du ou des composés ayant au moins un groupement acide carboxylique va de 0,1 à 30% en poids, plus préférentiellement de 0,5 à 20% en poids, mieux encore de 0,5 à 15% en poids, et encore plus préférentiellement de 1 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition C.

[Revendication 13] Procédé l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la ou les silicones aminées de formule (XIII) sont telles que :

- **R1** représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone
- **R2** représente indépendamment un radical monovalent de formule $-C_qH_{2q}L$ dans laquelle q est un nombre allant de 2 à 8, et L est un groupement aminé éventuellement quaternisé choisi parmi les groupements :

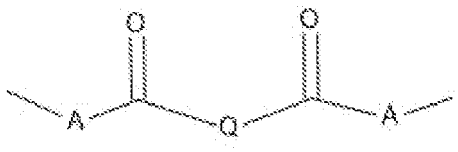
$-N(R3)_2$;

$-N(R3)-CH_2-CH_2-N(R3)_2$;

dans lesquels **R3**, identique ou différent, représente un atome d'hydrogène, un groupement phényle, un groupement benzyle, ou un radical hydrocarboné saturé monovalent, par exemple un groupement alkyle en C_1-C_{20};

- **X** représente un radical répondant à la formule (XIV) suivante

(XIV)

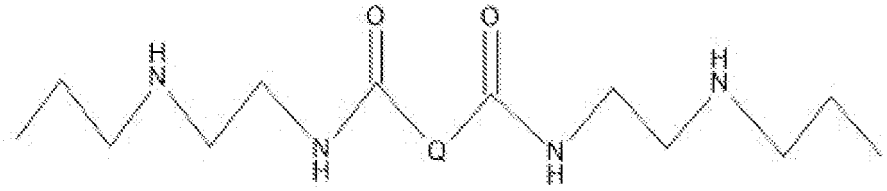


dans laquelle :

- **A** représente indépendamment un groupe alkylène ayant de 1 à 6 atomes de carbone linéaire ou ramifié, étant interrompu par au moins un hétéroatome choisi parmi O, S, NH ou un groupement carbonyle (CO), de préférence NH, et
- **Q** représente un groupe alkylène ayant de 1 à 10 atomes de carbone, ledit groupe alkylène étant éventuellement substitué par au moins un groupe alcoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone, un groupement hydroxy ou un groupement aminoalkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, et
- **n** désigne un nombre entier allant de 0 à 500, **m** désigne un nombre entier allant de 1 à 500 et **o** désigne un nombre entier allant de 0 à 500 avec n+m+o variant de 250 à 500.

[Revendication 14] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la ou les silicones aminées de formule (XIII) sont telles que :

- **R1** représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone;
- **R2** représente indépendamment un radical monovalent de formule -C_q H_{2q}L dans laquelle q est un nombre allant de 2 à 8, et L est un groupement aminé de formule suivante : - N(R3)-CH_2-CH_2-N(R3)$_2$; dans laquelle **R3**, représente un atome d'hydrogène,
- **X** représente un radical répondant à la formule (XV) suivante

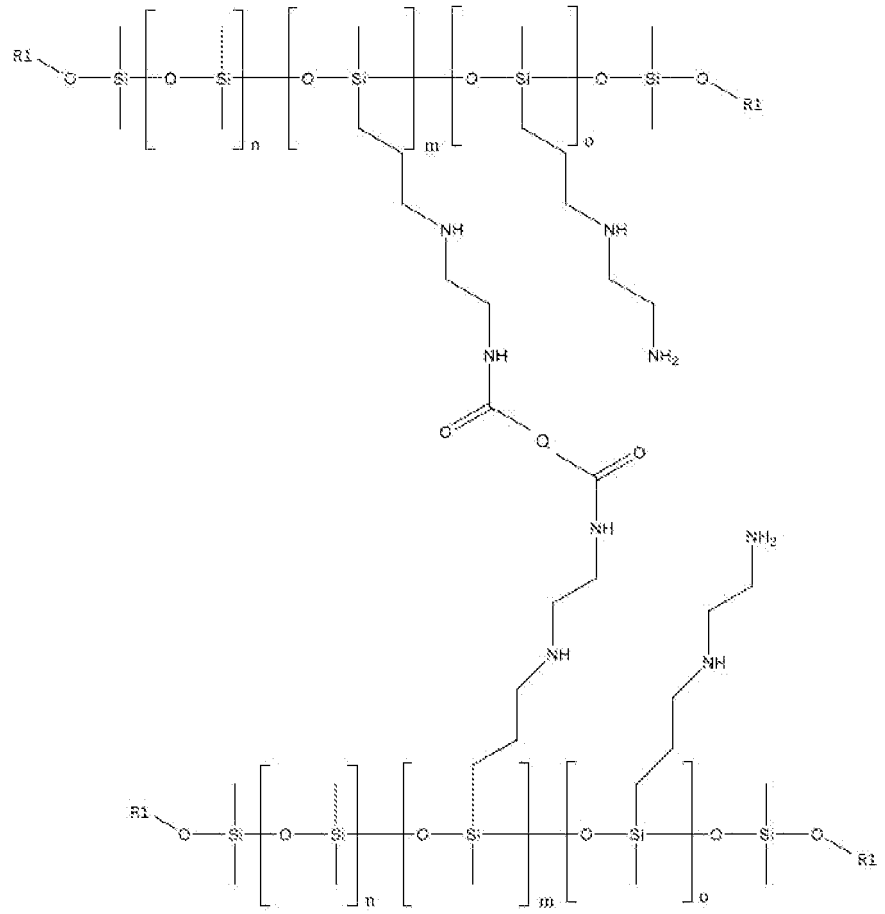


(XV)

dans laquelle :

- **Q** représente un groupe alkylène ayant de 1 à 10 atomes de carbone, ledit groupe alkylène étant éventuellement substitué par au moins un groupe alcoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone, un groupement hydroxy ou un groupement aminoalkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, et,
- **n** désigne un nombre entier allant de 0 à 500, **m** désigne un nombre entier allant de 1 à 500 et **o** désigne un nombre entier allant de 0 à 500 avec n+m+o variant de 250 à 500.

[Revendication 15] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la silicones aminée de formule (XIII) est de formule (XVI) suivante :



(XVI)

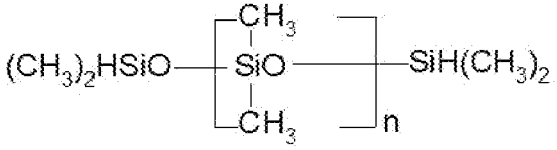
dans laquelle :

- **R1** représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone ;
- **Q** représente un groupe alkylène ayant de 1 à 10 atomes de carbone, ledit groupe alkylène étant éventuellement substitué par au moins un groupe alcoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone, un groupement hydroxy ou un groupement aminoalkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, et,
- **n** désigne un nombre entier allant de 0 à 500, **m** désigne un nombre entier allant de 1 à 500 et **o** désigne un nombre entier allant de 0 à 500 avec n+m+o variant de 250 à 500.

[Revendication 16] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la ou (les) silicone(s) aminées(s) de formule (XIII) est (sont) présente(s) en une quantité totale variant de 0,01% à 20%, de préférence de 0,05 à 15%, plus préférentiellement de 0,1 à 10%, plus préférentiellement encore de 0,25 à 8 % en poids par rapport au poids total de la composition C.

[Revendication 17] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition comprend un ou plusieurs copolymères siliconés blocs, de préférence obtenus à partir de diméthylvinyl-siloxy-polydiméthylsiloxane (ou divinyldimethicone, et du composé de formule (XVIII) :

(XVIII) où n est un



nombre entier supérieur à 1 et de préférence supérieur à 10, et par exemple allant de 10 à 30, avec de préférence n=20, de préférence sous forme de dispersion de particules obtenue en présence de C_{12}-C_{13} Pareth-3 et C_{12}-C_{13} Pareth-23 comme émulsifiants.

[Revendication 18] Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que le ou (les) copolymères siliconés blocs est(sont) présente(s) en une quantité totale variant de 0,01% à 15%, de préférence de 0,05 à 10%, plus préférentiellement de 0,1 à 8%, plus préférentiellement encore de 0,25 à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition C.

[Revendication 19] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape d'application sur les cheveux d'une composition D comprenant au moins un composé siliconé comprenant au moins un groupement carboxylique.

[Revendication 20] Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que la quantité totale en composé(s) siliconé(s) comprenant au moins un groupement carboxylique va de 0,01 à 20% en poids, de préférence de 0,1 à 15% en poids, plus préférentiellement de 0,5 à 10% en poids, mieux de 1 à 5% en poids par rapport au poids total de la composition D.

[Revendication 21] Procédé selon la revendication 19 ou 20, caractérisé en ce que la composition D comprend en outre une ou plusieurs huile(s), de préférence choisie(s) parmi les alcanes en C_8-C_{16}, plus préférentiellement parmi l'isododécane, l'isohexadécane, le tétradécane et/ou leurs mélanges.

[Revendication 22] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisé en ce qu'il consiste à mélanger extemporanément au moment de l'emploi au moins deux compositions A et B pour obtenir une composition C et à appliquer la composition C sur les cheveux, avec :
- la composition A comprenant au moins un composé (poly)carbodiimide tel(s) que défini(s) selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 ;
- la composition B comprenant au moins un composé ayant au moins un groupement acide carboxylique tel(s) que défini(s) selon l'une quelconque des revendications 1, 10 à 11,
la composition A et/ou la composition B comprenant au moins une silicone aminée de formule (XIII) telle(s) que définie(s) selon l'une quelconque des revendications 1, 13 à 15 ;
la composition A et/ou la composition B comprenant au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges.

[Revendication 23] Dispositif pour la coloration des cheveux comprenant plusieurs compartiments contenant :
- dans un premier compartiment, une composition A comprenant :
a) au moins un composé (poly)carbodiimide tel(s) que défini(s) selon l'une quelconque des revendications 1 à 8,
-dans un deuxième compartiment, une composition B comprenant :
b) au moins un composé ayant au moins un groupement acide carboxylique tel(s) que défini(s) selon l'une quelconque des revendications 1, 10 à 11,

la composition A et/ou la composition B comprenant :
c) au moins une silicone aminée de formule (XIII) telle(s) que définie(s) selon l'une quelconque des revendications 1, 13 à 15 ; et
la composition A et/ou la composition B comprenant :
d) au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges, et
- optionnellement dans un troisième compartiment, une composition D comprenant au moins un composé siliconé comprenant au moins un groupement carboxylique tel que défini selon l'une quelconque des revendications 19 à 21.

RAPPORT DE RECHERCHE

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

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveauté) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.
Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

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

[x] Le demandeur a maintenu les revendications.

☐ Le demandeur a modifié les revendications.

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

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

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

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

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

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

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

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

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

NEANT

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

WO 2022/258494 A1 (OREAL [FR])
15 décembre 2022 (2022-12-15)

WO 2022/189570 A1 (OREAL [FR])
15 septembre 2022 (2022-09-15)

WO 2021/121882 A1 (OREAL [FR])
24 juin 2021 (2021-06-24)

US 2019/001163 A1 (RUGHANI RONAK [US] ET AL) 3 janvier 2019 (2019-01-03)

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

NEANT