

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication :

3 130 141

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

②1 N° d'enregistrement national :

21 13386

⑤1 Int Cl⁸ : **A 61 K 8/40** (2022.01), A 61 K 8/42, 8/88, 8/89, 8/84, A 61 Q 5/10

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫2 Date de dépôt : 13.12.21.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 16.06.23 Bulletin 23/24.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : L'OREAL S.A. — FR.

⑦2 Inventeur(s) : LIARD Alexis et DELOSTAL Charlotte.

⑦3 Titulaire(s) : L'OREAL S.A..

⑦4 Mandataire(s) : Casalonga.

⑤4 **Procédé de coloration des cheveux comprenant l'application d'une composition comprenant un composé (poly)carbodiimide, et l'application d'une composition comprenant un élastomère de silicone à fonctions acides carboxyliques.**

⑤7 Titre : Procédé de coloration des cheveux comprenant l'application d'une composition comprenant un composé (poly)carbodiimide, et l'application d'une composition comprenant un élastomère de silicone à fonctions acides carboxyliques

La présente invention porte sur un procédé de coloration des cheveux comprenant les étapes suivantes : a) l'application sur les cheveux d'au moins une composition C comprenant : - un ou plusieurs composés (poly)carbodiimide ; et

b) l'application sur les cheveux d'au moins une composition D comprenant au moins un élastomère de silicone à fonctions acides carboxyliques ; la composition C et/ou la composition D comprenant au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges.

FR 3 130 141 - A1



Description

Titre de l'invention : Procédé de coloration des cheveux comprenant l'application d'une composition comprenant un composé (poly)carbodiimide, et l'application d'une composition comprenant un élastomère de silicone à fonctions acides carboxyliques

[0001] La présente invention concerne un procédé de coloration des cheveux comprenant l'application sur les cheveux d'au moins une composition C comprenant un ou plusieurs composés (poly)carbodiimide ; et l'application sur les cheveux d'au moins une composition D comprenant au moins un élastomère de silicone à fonctions acides carboxyliques. La composition C et/ou la composition D comprennent 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 shampoings ; 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] Pour ce dernier type de coloration, il est connu d'utiliser des pigments. En effet, l'utilisation de pigment à la surface des fibres kératiniques permet en général d'obtenir des colorations visibles sur cheveux foncés puisque le pigment en surface masque la couleur naturelle de la fibre. Cependant, les colorations obtenues par ce mode de coloration présentent l'inconvénient d'avoir une faible résistance aux shampoings ainsi qu'aux agents extérieurs tels que le sébum, la transpiration, le brossage et/ou les frottements.

[0005] 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, tout en formant un revêtement rémanent aux shampoings et aux diverses agressions que peuvent subir les cheveux tels que le brossage et/ou les frottements sans dégradation des propriétés cosmétiques des cheveux.

[0006] 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 et lisse sur les 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 sans dégradation des propriétés cosmétiques des cheveux.

Exposé de l'invention

[0007] La présente invention a donc pour objet un procédé de coloration des cheveux comprenant les étapes suivantes :

- a) l'application sur les cheveux d'au moins une composition C comprenant :
 - un ou plusieurs composés (poly)carbodiimide ; et
 - b) l'application sur les cheveux d'au moins une composition D comprenant au moins un élastomère de silicone à fonctions acides carboxyliques ;
- la composition C et/ou la composition D comprenant au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges.

[0008] 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 de façon rémanente aux shampoings tout en préservant les qualités physiques des cheveux.

[0009] Un tel gainage peut être résistant aux agressions extérieures que peuvent subir les cheveux telles que le brushing et la transpiration. Il permet en particulier d'obtenir un dépôt homogène.

[0010] Par « *coloration rémanente au shampoing* » on entend au sens de la présente invention que la coloration obtenue persiste après un shampoing, de préférence après 3 shampoings, plus préférentiellement après 5 shampoings.

[0011] 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.

[0012] 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.

[0013] L'expression « *au moins un* » signifie un ou plusieurs.

[0014] 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 ... ».

[0015] L'invention n'est pas limitée aux exemples illustrés. Les caractéristiques des différents exemples peuvent notamment se combiner au sein de variantes non illustrées.

[0016] 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 $\text{C}_2\text{-C}_4$, 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 $(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{alkyle}$ 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 $\text{C}_3\text{-C}_{12}$;
- 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, naphthyle, anthryl, phenanthryl et biphenyle, étant entendu que le radical aryle peut être substitué par un ou plusieurs groupes $(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{alkyle}$ 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 chaînons de préférence entre 5 et 10 chaînons tel que imidazolyl, de pyrrolyl et de furanyl ;

- un radical « *hétérocycloalkylène* » est un groupement hétérocyclique divalent avec « *hétérocyclique* » tel que défini précédemment ;
- un radical « *aryloxy* » désigne un radical aryle-oxy 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.

[0017] 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

Procédé selon l'invention :

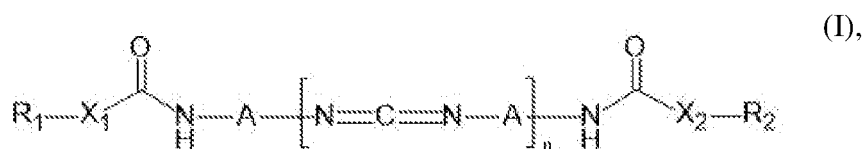
Composition C :

Composé polycarbodiimide

- [0018] La composition C employée dans le cadre du procédé selon l'invention comprend au moins un composé (poly)carbodiimide.
- [0019] La composition peut comprendre au moins deux composés (poly)carbodiimide distincts, présents en mélange dans la composition.
- [0020] 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.
- [0021] On entend par « *groupement carbodiimide* » une fraction triatomique linéaire divalente de formule générale – (N=C=N) –.
- [0022] 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.
- [0023] Le ou les groupements réactifs différents des groupements carbodiimide peuvent être

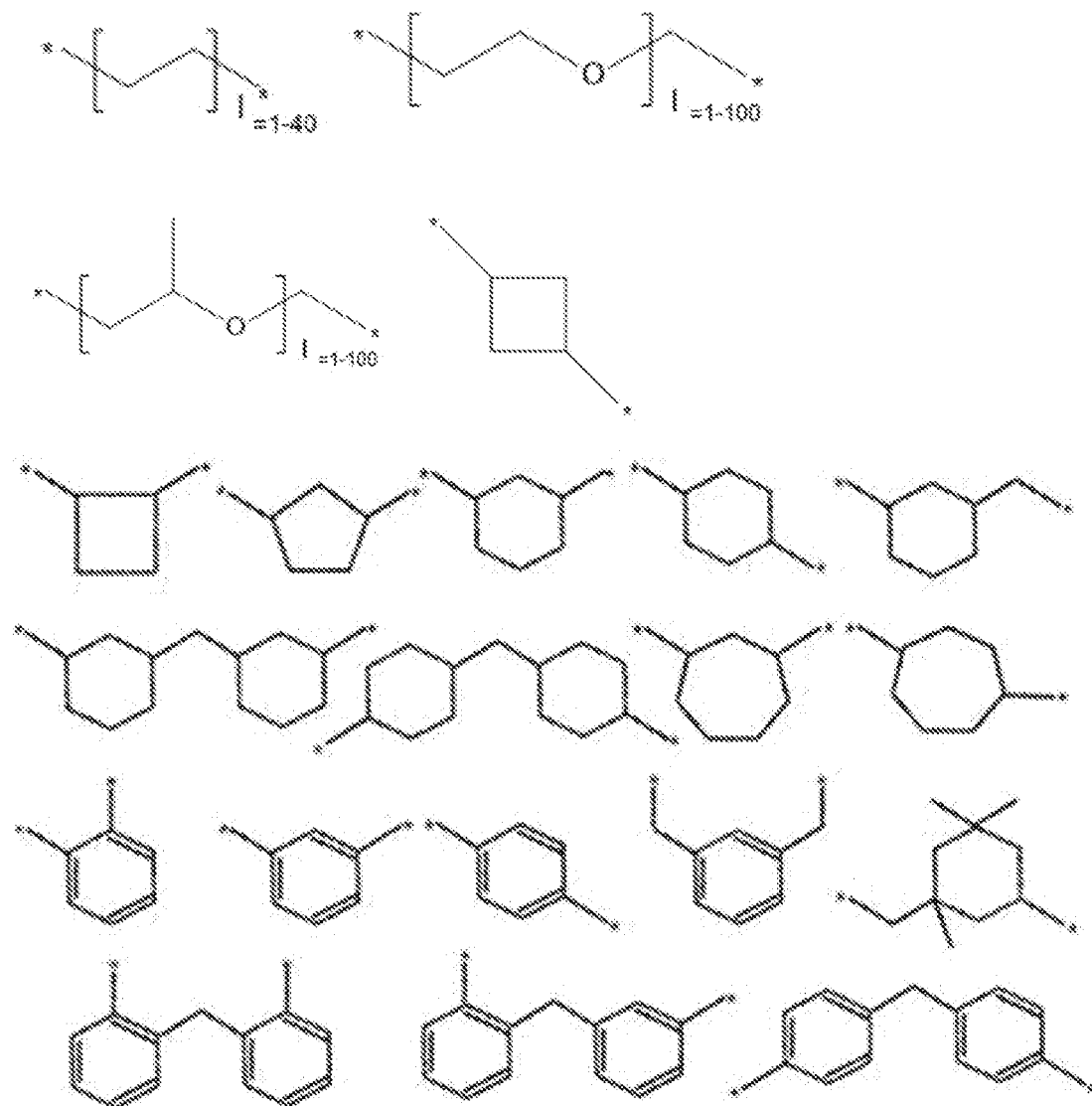
pendants ou terminaux. De préférence, le ou les composés (poly)carbodiimide comprennent un ou plusieurs groupements terminaux différents des groupements carbodiimide, de préférence un ou plusieurs groupements terminaux choisis parmi les groupements alkoxysilyle, hydroxysilyle, acétoxysilyle, vinylsilyle,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

[0024] Selon un mode de réalisation particulier, le composé (poly)carbodiimide est choisi parmi les composés de formule (I) suivante :

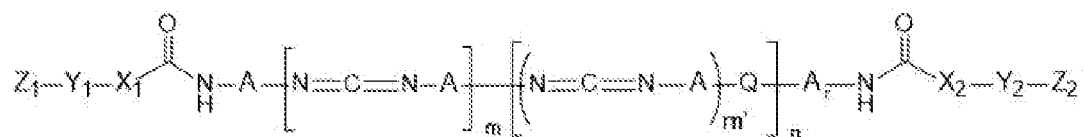


dans laquelle :

- 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, 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 :



[0025] 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_1 et Y_2 représentent, indépendamment, un radical organique divalent choisi parmi un groupe aliphatique saturé en C_1 à C_{36} ou un groupe aromatique ou alkylaromatique

en C₆ à C₂₄, 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 ;

- Z₁ et Z₂ représentent, indépendamment, un groupe terminal réactif ou un groupe terminal inerte ;

- en tant que groupe terminal inerte, Z₁ et Z₂ peuvent représenter, indépendamment, un groupe aliphatique saturé, linéaire ou ramifié ou cyclique, en C₁ à C₅₀, ou un groupe aromatique en C₆ à C₁₈, 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, Z₁ et Z₂ comprennent un groupe de liaison CG reliant Z₁ à Y₁ et Z₂ à Y₂, 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, Z₁ et Z₂ peuvent être choisis parmi les groupements alcoxysilyle, hydroxysilyle, acétoxysilyle, vinylsilyle, acrylalkylsilyle, méthacrylalkylsilyle, crotonylalkylsilyle, carboxyanhydridoalkylsilyle, carboxylalkylsilyle, 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 chaîne aliphatique ou la chaîne 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 ;

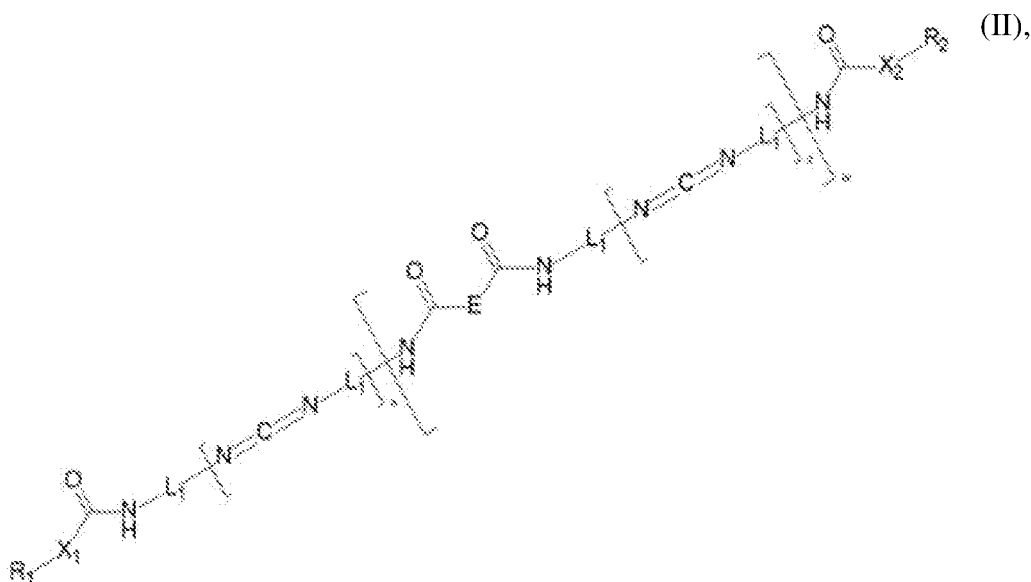
- m' désigne un nombre entier allant de 0 à 1000, de préférence égal à 0 ou 1 ;

- n désigne un nombre entier allant de 0 à 1000, de préférence égal à 0 ou 1, avec m+ (m'*n) ≥ 2.

[0026] De préférence, Z₁ et Z₂ représentent, indépendamment, un groupe terminal réactif, plus préférentiellement, Z₁ et Z₂ représentent, indépendamment, un groupement choisi

parmi les groupements alcoxysilyle, hydroxysilyle, acétoxysilyle, vinylsilyle, acrylalkylsilyle, méthacrylalkylsilyle, crotonylalkylsilyle, carboxyanhydridoalkylsilyle, carboxyalkylsilyle, hydroxyalkylsilyle, aldéhydoalkylsilyle, mercaptoalkylsilyle, norbornénilsilyle, acylpentadiénylalkylsilyle, maléimidoalkylsilyle, sulfonylalkylsilyle, (méth)acrylalkyle, crotonylalkyle, alkylépoxyde tels que propylépoxyde ou butylépoxyde, et azacyclopropane.

- [0027] 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.
- [0028] De préférence, le ou les composé(s) (poly)carbodiimide est (sont) choisi(s) parmi les composés de formule (II) suivante :



dans laquelle :

- X_1 et X_2 représentent, indépendamment, un atome d'oxygène O, un atome de soufre S ou un groupement NH ;
- [0029] - R_1 et R_2 représentent indépendamment un radical hydrocarboné éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s) ;
- [0030] - 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 ;
- [0031] - 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).

[0032] 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.

[0033] Le radical hydrocarboné peut comprendre un ou plusieurs groupements cycliques.

[0034] 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.

[0035] 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.

[0036] De préférence, X_1 et X_2 représentent indépendamment un atome d'oxygène.

[0037] De préférence, R_1 et R_2 sont choisis indépendamment parmi les dialkylaminoalcools, les esters alkyls d'acide hydroxycarboxylique et les éthers monoalkyls de (poly)alkylène glycol, dans lesquels un groupement hydroxy a été retiré, et leurs mélanges.

[0038] 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 :



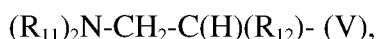
dans laquelle R_7 représente un groupe alkyle en C_1-C_3 , et R_8 représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_3 , de préférence R_7 est un méthyle et R_8 est un atome d'hydrogène ou un méthyle.

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



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 :



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 :



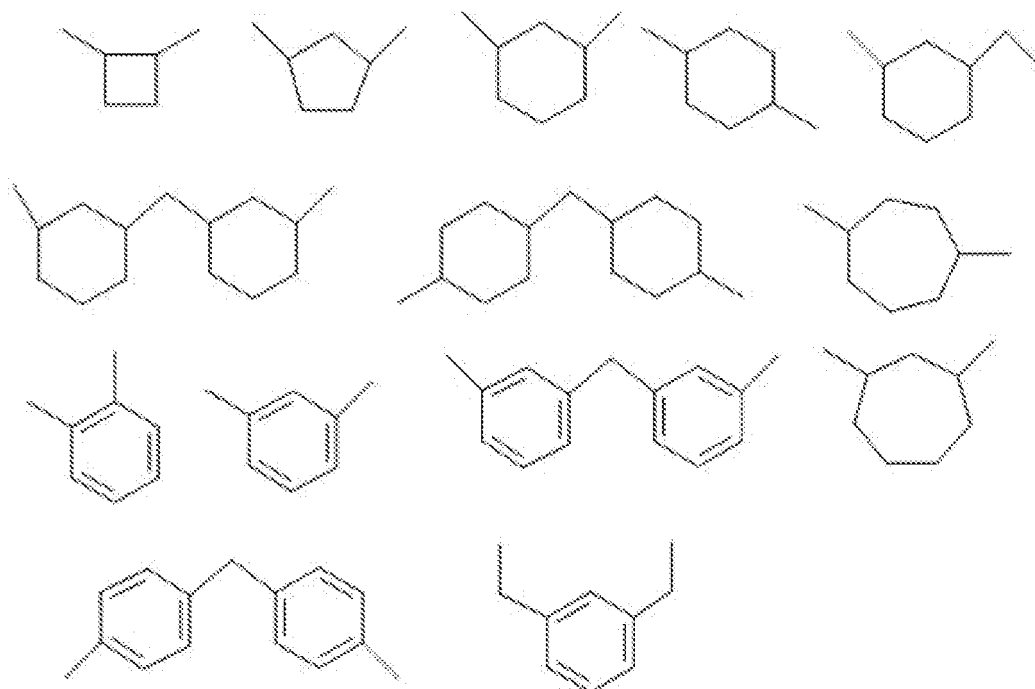
dans laquelle R_{13} représente un groupe alkyle en C_1-C_4 ou un phényle, R_{14} représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 et q désigne un nombre entier allant de 4 à 30 ; de préférence R_{13} est un méthyle, éthyle ou butyle et R_{14} est un atome d'hydrogène ou un méthyle.

- [0039] 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.
- [0040] 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.
- [0041] 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.
- [0042] 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.
- [0043] 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.
- [0044] De préférence, n désigne un nombre entier allant de 1 à 20, plus préférentiellement de 2 à 20.
- [0045] De préférence, z désigne un nombre entier allant de 1 à 20, plus préférentiellement de 2 à 20.
- [0046] De préférence, w est égal à 1.
- [0047] De préférence, w est égal à 1, $n+z$ désigne un nombre entier allant de 4 à 10.
- [0048] 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

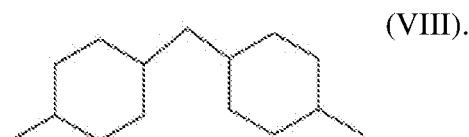
groupement arylène en C₆-C₁₄ tel que le phénylène, et leurs mélanges.

[0049] Par exemple, L₁ peut être choisi parmi un radical dérivé du tolylène diisocyanate, de l'hexaméthylène diisocyanate, du xylylène diisocyanate, du 2,2,4-triméthylhexaméthylène diisocyanate, du 1,12-diisocyanate dodécane, du norbornane diisocyanate, du 2,4-bis-(8-isocyanateoctyle)-1,3-dioctylcyclobutane, le 4,4'-dicyclohexylmethane diisocyanate, le tetramethylxylylène diisocyanate, l'isophorone diisocyanate, le 1,5-naphtylène diisocyanate, le 4,4'-diphénylméthane diisocyanate, le 4,4'-diphényldiméthylméthane diisocyanate et le phénylène diisocyanate et leurs mélanges.

[0050] De préférence, L₁ est choisi parmi un radical cycloalkylène en C₃-C₁₅, ou un groupement arylène en C₆-C₁₄ et leurs mélanges, tels que les composés de formule (VII) suivante :

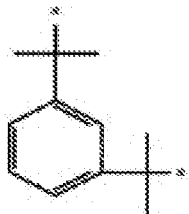


[0051] De préférence, L1 est le 4,4-dicyclohexylène méthane correspondant à la formule (VIII) suivante :



[0052] Selon un autre mode de réalisation, lorsque L1 est un groupement arylène en C₆-C₁₄, L₁ n'est pas le radical m-tetraméthylxylylène représenté par la formule (IX) suivante :

(IX).



[0053] 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).

[0054] 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.

[0055] 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).

[0056] 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.

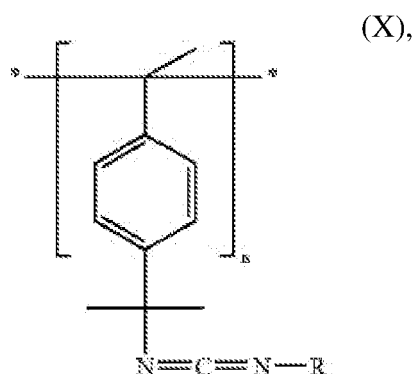
[0057] De préférence, R_6 est choisi parmi un radical arylène en C_6-C_{14} tel que le phénylène, un radical cycloalkylène en C_3-C_{12} tel que le cyclopropylène et le cyclobutylène, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_{18} tel que le méthylène et l'éthylène, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges.

[0058] 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.

[0059] 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).

[0060] Selon un mode de réalisation particulier, le composé (poly)carbodiimide est un copolymère dérivé d'alpha-méthylstyryl-isocyanates de formule (X) suivante :



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,

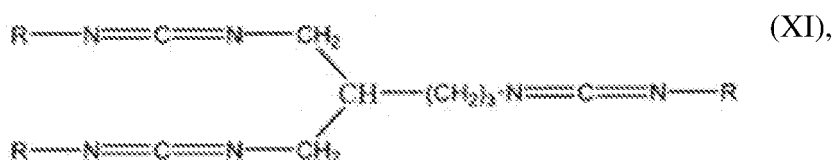
n désigne un nombre entier allant de 2 à 100.

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

[0062] Dans ce mode de réalisation, le terme « groupe cycloalkyle » est tel que défini précédemment.

[0063] 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.

[0064] Selon un autre mode de réalisation particulier, le composé (poly)carbodiimide est un composé de formule (XI) suivante :



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.

[0065] Le « groupe alkyle », le « groupe cycloalkyle » et le « groupe aryle » sont tels que définis précédemment.

[0066] Selon un mode de réalisation préféré, le composé (poly)carbodiimide est choisi parmi les composés de formule (I) ou de formule (II) dans laquelle :

- X₁ et X₂ représentent indépendamment un atome d'oxygène ;
- R₁ et R₂, sont choisis indépendamment parmi les dialkylaminoalcools, les esters alkyls d'acide hydroxycarboxylique et les éthers monoalkyliques de

(poly)alkylèneglycol, dans lesquels un groupement hydroxy a été retiré, et leurs mélanges, de préférence, des éthers monoalkyliques de (poly)alkylèneglycol, dans lesquels un groupement hydroxy a été retiré, plus préférentiellement, le composé de formule (VI) tel que décrit précédemment dans laquelle 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 $n+z \geq 2$ 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.

[0067] 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 alkyls d'acide hydroxycarboxylique et les éthers monoalkyliques de (poly)alkylèneglycol, dans lesquels un groupement hydroxy a été retiré, et leurs mélanges ;

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

- L_1 est choisi parmi un radical hydrocarboné aliphatique divalent en 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.

[0068] 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 $n+z \geq 2$ 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.

[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 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 2 à 20, avec $n+z$ allant de 4 à 10 et w est égal à 1 ;

- L_1 est un radical cycloalkylène en C_3-C_{15} tel que 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.

[0070] 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)

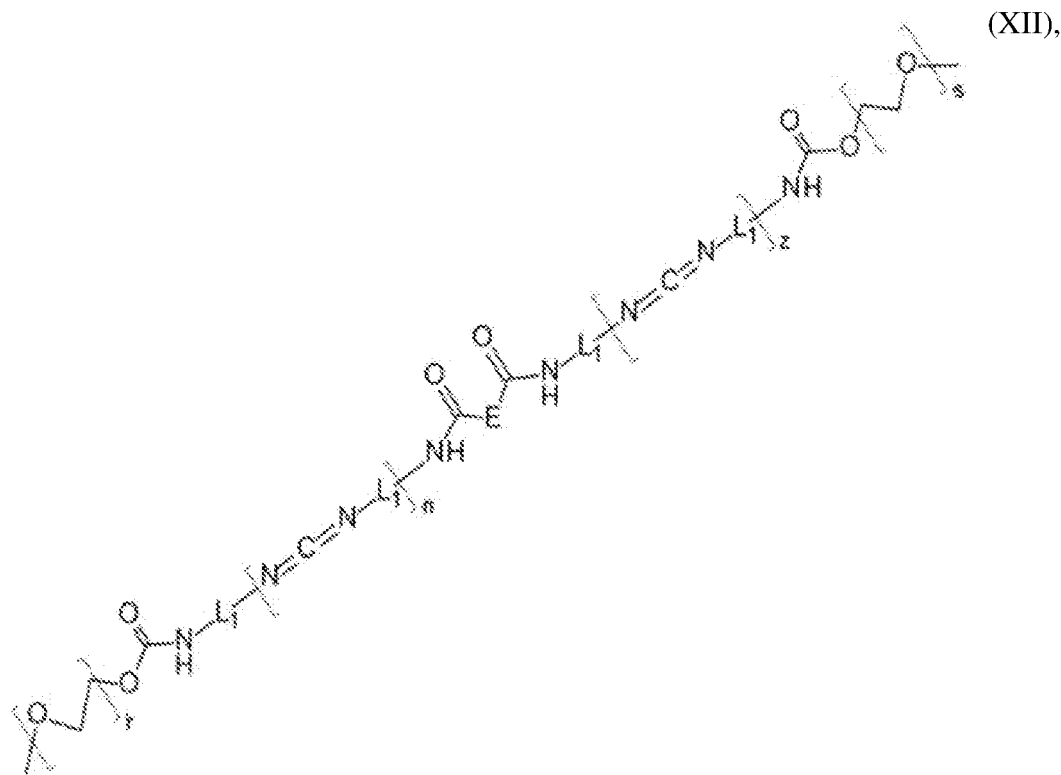
dans laquelle R_{13} représente un groupe alkyle en C_1-C_4 ou un phényle, de préférence un groupe alkyle en C_1-C_4 , plus préférentiellement un méthyl, R_{14} représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 , de préférence un atome d'hydrogène et q désigne un nombre entier allant de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

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

- L_1 est un radical cycloalkylène en C_3-C_{15} tel que 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).

[0071] Selon un mode de réalisation préféré, le composé (poly)carbodiimide est un composé de formule (XII) suivante :



dans laquelle L1 est le 4,4-dicyclohexylène méthane, n et z désignent un nombre entier allant de 2 à 20, avec n+z allant de 4 à 10, E représente un groupement -O-R₃-O- dans lequel R₃ représente un radical alkylène linéaire ou ramifié en C₁-C₁₈ 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.

[0072] Avantageusement, la quantité totale du ou des composé(s) (poly)carbodiimide va de 0,01 à 40% en poids, de préférence de 0,5 à 30% en poids, plus préférentiellement de 1 à 20% en poids, encore plus préférentiellement de 2 à 15%, mieux de 3 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition C.

Agent épaississant anionique non carboxylique

[0073] La composition C peut comprendre en outre au moins un agent épaississant anionique, de préférence un agent épaississant anionique non carboxylique.

[0074] On entend au sens de la présente invention par « *agent non carboxylique* » un agent qui ne comprend pas de fonction acide carboxylique (-COOH) ou carboxylate (-COO⁻).

[0075] Par agent épaississant, on entend au sens de la présente invention un composé qui augmente la viscosité d'une composition dans laquelle il est introduit à une concentration de 0,05 % en poids par rapport au poids total de la composition, d'au moins 20 cps, de préférence d'au moins 50 cps, à température ambiante (25°C), à pression atmosphérique et à un taux de cisaillement de 1 s⁻¹ (la viscosité peut être mesurée à l'aide d'un viscosimètre cône/plan, Rhéomètre Haake R600 ou analogue).

[0076] De préférence, le ou les agents épaississants anioniques non carboxyliques sont

choisis parmi les polymères anioniques non carboxyliques, plus préférentiellement parmi les polymères anioniques à groupement(s) sulfonique(s).

- [0077] Par « *polymère anionique* », on entend, au sens de l'invention, un polymère comprenant un ou plusieurs groupements anioniques ou anionisables et ne comprenant pas de groupement cationique ou cationisable.
- [0078] Avantageusement, le ou les agent(s) épaississant(s) anionique(s) non carboxylique(s) sont choisis parmi les polymères anioniques comportant au moins un monomère à insaturation éthylénique à groupement sulfonique, sous forme libre ou partiellement ou totalement neutralisée.
- [0079] Ces polymères peuvent être réticulés ou non-réticulés. Ils sont de préférence réticulés.
- [0080] Ces polymères peuvent être associatifs ou non, de préférence non associatifs.
- [0081] Il est rappelé que les « *polymères associatifs* » sont des polymères capables, dans un milieu aqueux, de s'associer réversiblement entre eux ou avec d'autres molécules.
- [0082] Leur structure chimique comprend plus particulièrement au moins une zone hydrophile et au moins une zone hydrophobe.
- [0083] Par « *groupement hydrophobe* », on entend un radical ou polymère à chaîne hydrocarbonée, saturée ou non, linéaire ou ramifiée, comprenant au moins 8 atomes de carbone, de préférence de 10 à 30 atomes de carbone, en particulier de 12 à 30 atomes de carbone et plus préférentiellement de 18 à 30 atomes de carbone.
- [0084] Préférentiellement, le groupement hydrocarboné provient d'un composé monofonctionnel. A titre d'exemple, le groupement hydrophobe peut être issu d'un alcool gras tel que l'alcool stéarylique, l'alcool dodécylique, l'alcool décylrique. Il peut également désigner un polymère hydrocarboné tel que par exemple le polybutadiène.
- [0085] Les monomères à insaturation éthylénique à groupement sulfonique sont choisis notamment parmi l'acide vinylsulfonique, l'acide styrènesulfonique, les acides (méth)acrylamido(C_1 - C_{22})alkylsulfoniques, les acides N-(C_1 - C_{22})alkyl(méth)acrylamido-(C_1 - C_{22})alkylsulfoniques comme l'acide undécylacrylamido-méthane-sulfonique ainsi que leurs formes partiellement ou totalement neutralisées.
- [0086] Plus préférentiellement, on utilisera les acides (méth)acrylamido(C_1 - C_{22}) alkylsulfoniques tels que par exemple l'acide acrylamido-méthane-sulfonique, l'acide acrylamido-éthane-sulfonique, l'acide acrylamido-propane-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique, l'acide méthacrylamido-2-méthylpropane-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-n-butane-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-2,4,4-triméthylpentane-sulfonique, l'acide 2-méthacrylamido-dodécyl-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-2,6-diméthyl-3-heptane-sulfonique ainsi que leurs formes partiellement

ou totalement neutralisées.

- [0087] Plus particulièrement, on utilisera l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique (AMPS) ainsi que ses formes partiellement ou totalement neutralisées.
- [0088] Parmi les copolymères d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique, on peut citer les copolymères réticulés d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique et d'acrylamide partiellement ou totalement neutralisés, et on peut citer en particulier le produit décrit dans l'exemple 1 du document EP 503 853 et l'on pourra se reporter à ce document pour ce qui a trait à ces polymères.
- [0089] On peut également citer les copolymères d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique ou ses sels et d'acrylate d'hydroxyéthyle, tel que le composé vendu sous la dénomination Sepinov EMT 10 par la société SEPPIC (nom INCI : hydroxyethylacrylate/sodium acryloyldimethyl taurate copolymer).
- [0090] Les polymères d'AMPS associatifs peuvent notamment être choisis parmi les polymères associatifs statistiques d'AMPS modifiés par réaction avec une n-monoalkylamine ou une di-n-alkylamine en C₆-C₂₂, et tels que ceux décrits dans la demande de brevet WO 00/31154 (faisant partie intégrante du contenu de la description). Ces polymères peuvent également contenir d'autres monomères hydrophiles éthyléniquement insaturés choisis par exemple parmi les dérivés d'acides (méth)acryliques, tels que leurs esters obtenus avec des monoalcools ou des mono- ou poly-alkylèneglycols, les (méth)acrylamides, la vinylpyrrolidone, ou les mélanges de ces composés.
- [0091] Les polymères préférés de cette famille sont choisis parmi les copolymères associatifs d'AMPS et d'au moins un monomère hydrophobe à insaturation éthylénique.
- [0092] Ces mêmes copolymères peuvent contenir en outre un ou plusieurs monomères éthyléniquement insaturés ne comportant pas de chaîne grasse tels que les dérivés d'acides (méth)acryliques, notamment leurs esters obtenus avec des monoalcools ou des mono- ou poly-alkylèneglycols, les (méth)acrylamides, la vinylpyrrolidone, ou les mélanges de ces composés.
- [0093] Ces copolymères sont décrits notamment dans la demande de brevet EP-A-750899, le brevet US 5089578 et dans les publications de Yotaro Morishima suivantes :
- « Self-assembling amphiphilic polyelectrolytes and their nanostructures - Chinese Journal of Polymer Science Vol. 18, N°40, (2000), 323-336. » ;
 - « Miscelle formation of random copolymers of sodium 2-(acrylamido)-2-methylpropanesulfonate and a non-ionic surfactant macromonomer in water as studied by fluorescence and dynamic light scattering - Macromolecules, Vol. 33, N° 10 (2000), 3694-3704 » ;
 - « Solution properties of miscelle networks formed by non-ionic moieties covalently bound to an polyelectrolyte: salt effects on rheological behavior - Langmuir, , Vol. 16,

N°12, (2000) 5324-5332 » ;

- « Stimuli responsive amphiphilic copolymers of sodium 2-(acrylamido)-2-methylpropanesulfonate and associative macromonomers - Polym. Preprint, Div. Polym. Chem., 40(2), (1999), 220-221».

[0094] Parmi ces polymères, on peut citer :

- les copolymères réticulés ou non réticulés, neutralisés ou non, comportant de 15 à 60% en poids de motifs AMPS et de 40 à 85% en poids de motifs (C₈-C₁₆)alkyl(méth)acrylamide ou de motifs (C₈-C₁₆)alkyl(méth)acrylate par rapport au polymère, tels que ceux décrits dans la demande EP-A750 899 ;

- les terpolymères comportant de 10 à 90% en mole de motifs acrylamide, de 0,1 à 10% en mole de motifs AMPS et de 5 à 80% en mole de motifs n-(C₆-C₁₈)alkylacrylamide, tels que ceux décrits dans le brevet US- 5089578.

[0095] On peut également citer les copolymères d'AMPS totalement neutralisé et de méthacrylate de dodécyle ainsi que les copolymères d'AMPS et de n-dodécylméthacrylamide non-réticulés et réticulés, tels que ceux décrits dans les articles de Morishima cités ci-dessus.

[0096] De préférence, le ou les agents épaississants anioniques non carboxyliques sont choisis parmi le copolymère 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonate de sodium / hydroxyéthylacrylate, commercialisé par la société SEPPIC (nom INCI : hydroxyethylacrylate/sodium acryloyldimethyl taurate copolymer).

[0097] Avantageusement, la quantité totale du ou des agent(s) épaississant(s) anionique(s) peut aller de 0,01 à 20% en poids, de préférence de 0,1 à 10% en poids, mieux de 0,1 à 5% en poids, et mieux encore de 0,1 à 3% en poids, par rapport au poids total de la composition C.

[0098] Avantageusement, la quantité totale du ou des agent(s) épaississant(s) anionique(s) non carboxylique(s) peut aller de 0,01 à 20% en poids, de préférence de 0,1 à 10% en poids, mieux de 0,1 à 5% en poids, et mieux encore de 0,1 à 3% en poids, par rapport au poids total de la composition C.

Silicone aminée

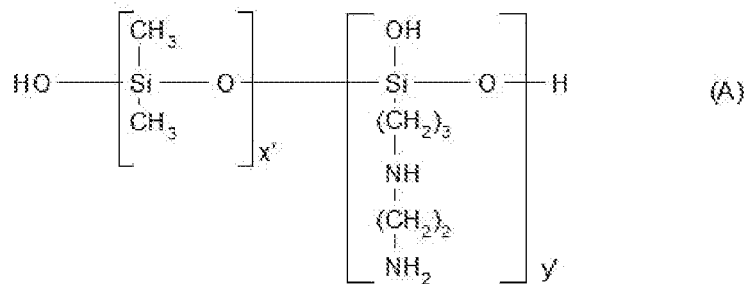
[0099] La composition C employée dans le cadre du procédé selon l'invention peut comprendre en outre au moins une silicone aminée.

[0100] On désigne par « *silicone aminée* » toute silicone comportant au moins une amine primaire, secondaire, tertiaire ou un groupement ammonium quaternaire.

[0101] Les masses moléculaires moyennes en poids de ces silicones aminées peuvent être mesurées par Chromatographie par Perméation de Gel (GPC) à température ambiante (25°C) en équivalent polystyrène. Les colonnes utilisées sont des colonnes μ styragel. L'éluant est le THF, le débit est de 1 ml/mn. On injecte 200 μ l d'une solution à 0,5% en poids de silicone dans le THF. La détection se fait par réfractométrie et UVmétrie.

[0102] De façon préférée, la ou les silicone(s) aminée(s) susceptible d'être employée dans le cadre de l'invention, sont choisies parmi :

[0103] a) les polysiloxanes répondant à la formule (A) :



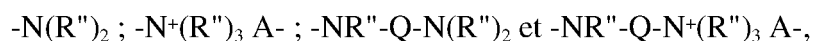
dans laquelle x' et y' sont des nombres entiers tels que le poids moléculaire moyen en poids (Mw) est compris entre 5 000 et 500 000 environ ;

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



dans laquelle :

- G, identique ou différent, désigne un atome d'hydrogène, un groupement phényle, OH, alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_8$, par exemple méthyle, ou alcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_8$, par exemple méthoxy,
- a, identique ou différent, désigne 0 ou un entier de 1 à 3, en particulier 0,
- b désigne 0 ou 1, en particulier 1,
- m et n sont des nombres tels que la somme $(n + m)$ varie de 1 à 2000, en particulier de 50 à 150, n pouvant désigner un nombre de 0 à 1999, et notamment de 49 à 149 et m pouvant désigner un nombre de 1 à 2000, et notamment de 1 à 10;
- R' , identique ou différent, désigne un radical monovalent de formule $-\text{C}_q\text{H}_{2q}\text{L}$ dans laquelle q est un nombre allant de 2 à 8, et L est un groupement aminé éventuellement quaternisé choisi parmi les groupements :

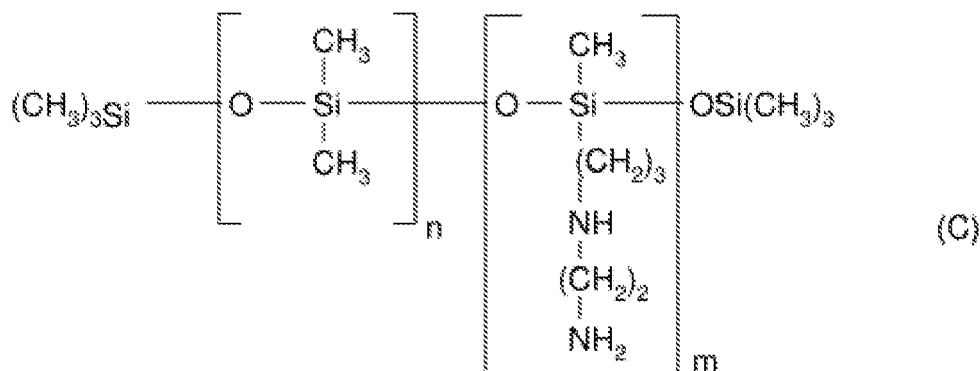


dans lesquels R'' , identique ou différent, désigne hydrogène, phényle, benzyle, ou un radical hydrocarboné saturé monovalent, par exemple un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{20}$; Q désigne un groupement de formule C_rH_{2r} , linéaire ou ramifié, r étant un entier allant de 2 à 6, de préférence de 2 à 4; et A^- représente un anion cosmétiquement acceptable, notamment halogénure tel que fluorure, chlorure, bromure ou iodure.

[0104] De façon préférée, la ou les silicones aminées sont choisies parmi les silicones aminées de formule (B).

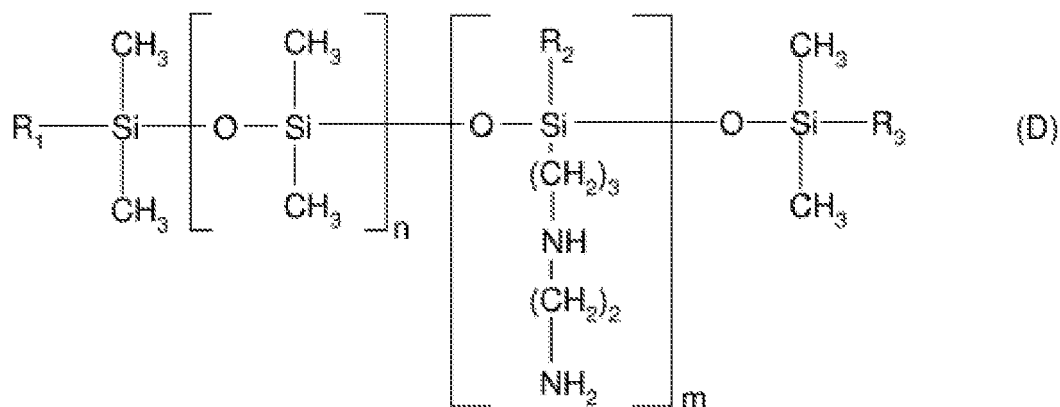
[0105] De façon préférée, les silicones aminées de formule (B) sont choisies parmi les silicones aminées répondant aux formules (C), (D), (E), (F), et/ou (G) suivantes.

[0106] Selon un premier mode de réalisation, les silicones aminées correspondant à la formule (B) sont choisies parmi les silicones dénommées "triméthylsilylamodiméthicone" répondant à la formule (C) :



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

[0107] Selon un second mode de réalisation, les silicones aminées correspondant à la formule (B) sont choisies parmi les silicones de formule (D) suivante :



dans laquelle :

- m et n sont des nombres tels que la somme (n + m) varie de 1 à 1000, en particulier de 50 à 250 et plus particulièrement de 100 à 200; n pouvant désigner un nombre de 0 à 999 et notamment de 49 à 249 et plus particulièrement de 125 à 175 et m pouvant désigner un nombre de 1 à 1000, notamment de 1 à 10, plus particulièrement de 1 à 5;

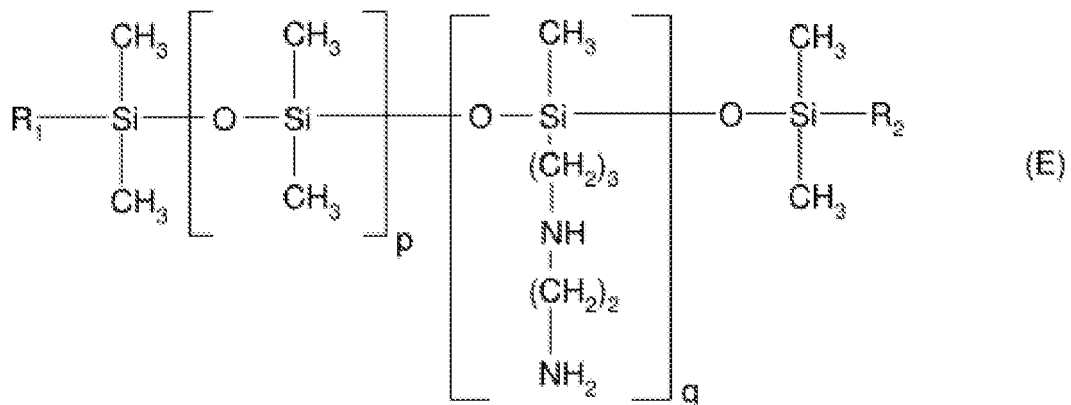
- R₁, R₂, R₃, identiques ou différents, représentent un radical hydroxy ou alcoxy en C₁-C₄, l'un au moins des radicaux R₁ à R₃ désignant un radical alcoxy.

[0108] De préférence le radical alcoxy est un radical méthoxy.

[0109] Le rapport molaire hydroxy/alcoxy va de préférence de 0,2 : 1 à 0,4 : 1 et de préférence de 0,25 : 1 à 0,35 : 1 et plus particulièrement est égal à 0,3 : 1.

[0110] La masse moléculaire moyenne en poids (Mw) de ces silicones va de préférence de 2000 à 1 000 000, plus particulièrement de 3500 à 200000.

[0111] Selon un troisième mode de réalisation, les silicones aminées correspondant à la formule (B) sont choisies parmi les silicones de formule (E) suivantes :



dans laquelle :

- p et q sont des nombres tels que la somme (p+q) varie de 1 à 1000, en particulier de 50 à 350, et plus particulièrement de 150 à 250 ; p pouvant désigner un nombre de 0 à 999 et notamment de 49 à 349 et plus particulièrement de 159 à 239 et q pouvant désigner un nombre de 1 à 1000, notamment de 1 à 10 et plus particulièrement de 1 à 5;
- R₁, R₂, différents, représentent un radical hydroxy ou alcoxy en C₁-C₄, l'un au moins des radicaux R₁ ou R₂ désignant un radical alcoxy.

[0112] De préférence le radical alcoxy est un radical méthoxy.

[0113] Le rapport molaire hydroxy/alcoxy va généralement de 1 :0,8 à 1 :1,1 et de préférence de 1 :0,9 à 1 :1 et plus particulièrement est égal à 1 :0,95.

[0114] La masse moléculaire moyenne en poids (Mw) de la silicone va de préférence de 2000 à 200000 et encore plus particulièrement de 5000 à 100000 et plus particulièrement de 10000 à 50000.

[0115] Les produits commerciaux comprenant des silicones de structure (D) ou (E) peuvent inclure dans leur composition une ou plusieurs autres silicones aminées dont la structure est différente des formules (D) ou (E).

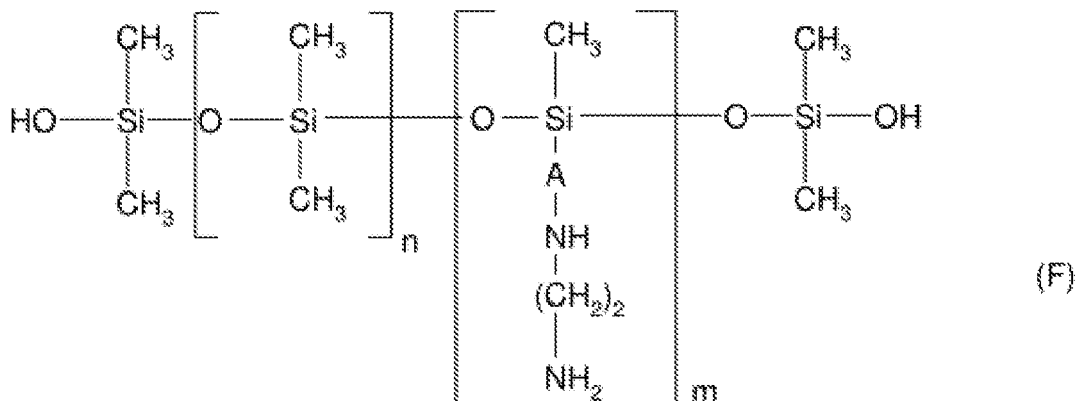
[0116] Un produit contenant des silicones aminées de structure (D) est proposé par la société WACKER sous la dénomination BELSIL® ADM 652.

[0117] Un produit contenant des silicones aminées de structure (E) est proposé par WACKER sous la dénomination Fluid WR 1300® ou encore sous la dénomination Belsil ADM Log 1.

[0118] Lorsque ces silicones aminées sont mises en œuvre, une forme de réalisation particulièrement intéressante est leur utilisation sous forme d'émulsion huile dans eau. L'émulsion huile dans eau peut comprendre un ou plusieurs tensioactifs. Les tensioactifs peuvent être de toute nature mais de préférence cationique et/ou non ionique. La taille moyenne en nombre des particules de silicone dans l'émulsion va généralement de 3 nm à 500 nanomètres. De préférence, notamment comme silicones aminées de formule (E), on utilise des microémulsions dont la taille moyenne des

particules va de 5 nm à 60 nanomètres (bornes incluses) et plus particulièrement de 10 nm à 50 nanomètres (bornes incluses). Ainsi, on peut utiliser selon l'invention les microémulsions de silicone aminée de formule (E) proposées sous les dénominations FINISH CT 96 E® ou SLM 28020® par la société WACKER.

[0119] Selon un quatrième mode de réalisation, les silicones aminées correspondant à la formule (B) sont choisies parmi les silicones de formule suivante (F) :



dans laquelle :

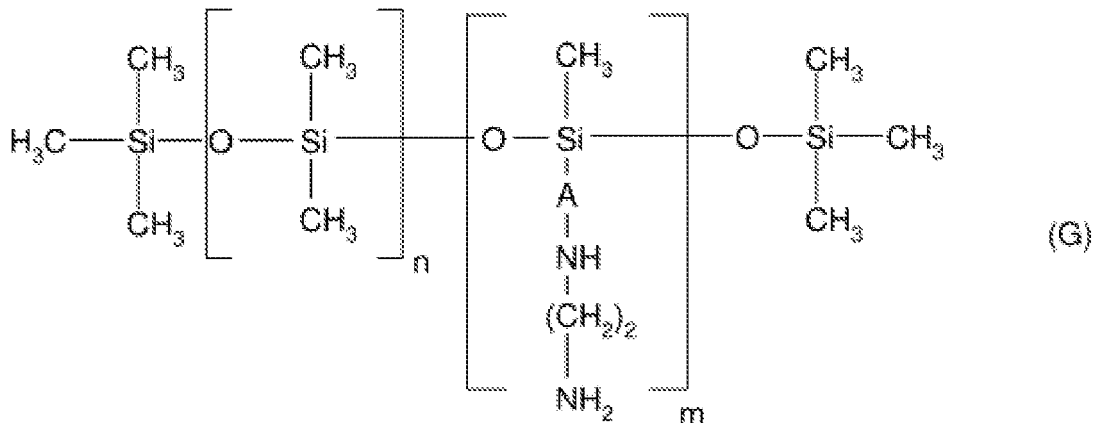
- m et n sont des nombres tels que la somme (n + m) varie de 1 à 2000 et en particulier de 50 à 150, n pouvant désigner un nombre de 0 à 1999 et notamment de 49 à 149 et m pouvant désigner un nombre de 1 à 2000, et notamment de 1 à 10;

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

[0120] La masse moléculaire moyenne en poids (Mw) de ces silicones aminées va de préférence de 2000 à 1000000 et encore plus particulièrement de 3500 à 200000.

[0121] Une autre silicone répondant à la formule (B) est par exemple la XIAMETER MEM 8299 EMULSION de DOW CORNING (Nom INCI amodimethicone et trideceth-6 et cetrimonium chloride).

[0122] Selon un cinquième mode de réalisation, les silicones aminées correspondant à la formule (B) sont choisies parmi les silicones de formule suivante (G) :



dans laquelle :

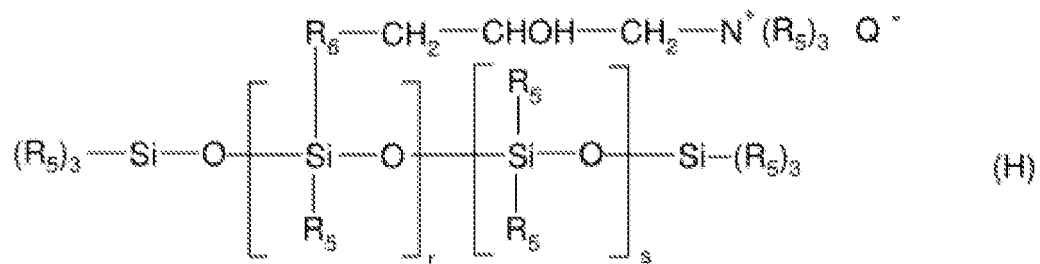
- m et n sont des nombres tels que la somme (n + m) varie de 1 à 2000 et en particulier de 50 à 150, n pouvant désigner un nombre de 0 à 1 999 et notamment de 49 à 149 et m pouvant désigner un nombre de 1 à 2000, et notamment de 1 à 10 ;

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

[0123] La masse moléculaire moyenne en poids (Mw) de ces silicones aminées va de préférence de 500 à 1000000 et encore plus particulièrement de 1000 à 200.000.

[0124] Une silicone répondant à cette formule est par exemple la DC2-8566 Amino Fluid de DOW CORNING.

[0125] c) les silicones aminées répondant à la formule (H) :



dans laquelle :

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

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

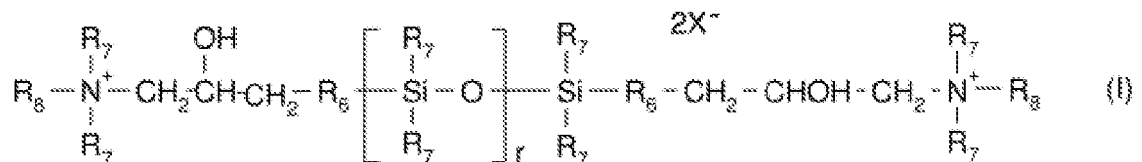
- Q- est un anion tel qu'un ion halogénure, notamment chlorure ou un sel d'acide organique, notamment acétate;

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

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

[0126] De telles silicones aminées sont notamment décrites dans le brevet US 4 185 087.

[0127] d) les silicones à ammonium quaternaire de formule (I) :



dans laquelle :

- R₇, identiques ou différents, représentent un radical hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 18 atomes de carbone, et en particulier un radical alkyle en C₁-C₁₈, un radical alcényle en C₂-C₁₈ ou un cycle comprenant 5 ou 6 atomes de carbone, par exemple

méthyle ;

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

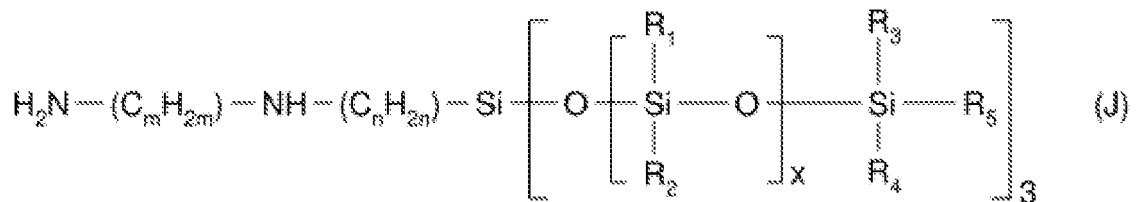
- R_8 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 18 atomes de carbone, et en particulier un radical alkyle en $C_1 - C_{18}$, un radical alcényle en $C_2 - C_{18}$, un radical $-R_6-NHCOR_7$;

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

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

[0128] Ces silicones sont par exemple décrites dans la demande EP-A-0530974.

[0129] e) les silicones aminées de formule (J) :



dans laquelle :

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

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

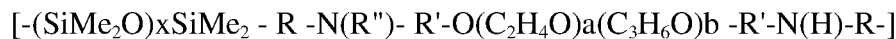
- n est un entier variant de 1 à 5,

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

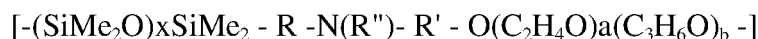
- x est choisi de manière telle que l'indice d'amine varie de 0,01 à 1 meq/g.

[0130] f) les silicones aminées polyoxyalkylénées multibloc, de type (AB)_n, A étant un bloc polysiloxane et B étant un bloc polyoxyalkyléné comportant au moins un groupement amine.

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



ou bien



dans lesquelles :

- a est un nombre entier supérieur ou égal à 1, de préférence allant de 5 à 200, plus particulièrement allant de 10 à 100;

- b est un nombre entier compris entre 0 et 200, de préférence allant de 4 et 100, plus particulièrement entre 5 et 30;

- x est un nombre entier allant de 1 à 10000, plus particulièrement de 10 à 5000;
 - R" est un atome d'hydrogène ou un méthyl;
 - R, identiques ou différents, représentent un radical divalent hydrocarboné en C₂-C₁₂, linéaire ou ramifié, comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes tels que l'oxygène; de préférence, R désigne un radical éthylène, un radical propylène linéaire ou ramifié, un radical butylène linéaire ou ramifié, ou un radical CH₂CH₂CH₂OCH₂CH(OH)CH₂- ; préférentiellement R désigne un radical CH₂CH₂CH₂OCH₂CH(OH)CH₂- ;
 - ;
 - R', identiques ou différents, représentent un radical divalent hydrocarboné en C₂-C₁₂, linéaire ou ramifié, comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes tels que l'oxygène; de préférence, R' désigne un radical éthylène, un radical propylène linéaire ou ramifié, un radical butylène linéaire ou ramifié, ou un radical CH₂CH₂CH₂OCH₂CH(OH)CH₂-; préférentiellement R' désigne -CH(CH₃)-CH₂-.
- [0131] Les blocs siloxane représentent de préférence 50 et 95% en moles du poids total de la silicone, plus particulièrement de 70 à 85% en moles.
- [0132] Le taux d'amine est de préférence compris entre 0,02 et 0,5 meq/g de copolymère dans une solution à 30% dans le dipropylèneglycol, plus particulièrement entre 0,05 et 0,2.
- [0133] La masse moléculaire moyenne en poids (Mw) de la silicone est de préférence comprise entre 5000 et 1000000, plus particulièrement entre 10000 et 200000.
- [0134] On peut notamment citer les silicones commercialisées sous les dénominations Silsoft A-843 ou Silsoft A+ par Momentive.
- [0135] g) et leurs mélanges.
- [0136] De façon préférée, les silicones aminées de formule (B) sont choisies parmi les silicones aminées répondant à la formule (E).
- [0137] De préférence, la composition C employée dans le cadre du procédé selon l'invention comprend au moins une silicone aminée de dénomination INCI amodiméthicone, de préférence introduite sous forme d'émulsion ou de microémulsion avec des tensioactifs.
- [0138] De préférence, la composition C employée dans le cadre du procédé selon l'invention comprend au moins une silicone aminée de dénomination INCI amodiméthicone en émulsion ou microémulsion avec des tensioactifs de dénomination INCI trideceth-5 et trideceth-10.
- [0139] La ou (les) silicone(s) aminée(s) 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, mieux de 0,3 à 5% en poids par rapport au poids total de la composition C.

Solvants

[0140] La composition C employée dans le cadre du procédé selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs solvants organiques.

[0141] De préférence, la composition comprend de l'éthanol.

[0142] Les solvants organiques peuvent être présents en une quantité totale allant de 0,01 à 50% en poids, de préférence allant de 0,1 à 45 % en poids, de préférence allant de 1 à 40% en poids par rapport au poids total de la composition C.

[0143] 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.

Composition D :

[0144] La composition D employée dans le cadre du procédé selon l'invention comprend au moins un élastomère de silicone à fonctions acides carboxyliques.

[0145] **Elastomère de silicone à fonctions acides carboxyliques**

[0146] La composition D selon l'invention comprend au moins un élastomère de silicone à fonctions acides carboxyliques.

[0147] Par « *élastomère d'organopolysiloxane* », on entend un organopolysiloxane souple, déformable ayant des propriétés viscoélastiques et notamment la consistance d'une éponge ou d'une sphère souple. Son module d'élasticité est tel que ce matériau résiste à la déformation et possède une capacité limitée à l'extension et à la contraction. Ce matériau est capable de retrouver sa forme originelle suite à un étirement. En général, il est partiellement ou totalement réticulé et est non cyclique.

[0148] Par « *élastomère de silicone à fonctions acides carboxyliques* », on entend un organopolysiloxane élastomère comprenant dans sa structure au moins un, de préférence au moins deux groupes acides carboxyliques avec au moins une fonction acide carboxylique (-COOH) ou carboxylate (-COO-).

[0149] De préférence, l'élastomère de silicone à fonction acides carboxyliques est partiellement ou totalement réticulé.

[0150] Selon ce mode de réalisation, l'élastomère de silicone à fonction acides carboxyliques est avantageusement le produit de réaction d'un premier siloxane, d'un second siloxane et d'un réticulant.

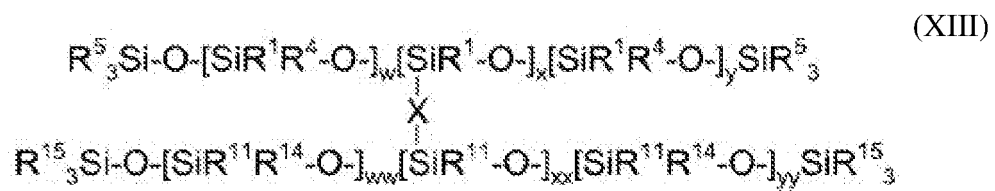
[0151] La composition selon l'invention présente avantageusement une teneur totale en élastomère(s) de silicone à fonctions acides carboxyliques allant de 0,1 à 40 % en poids par rapport au poids de la composition D. De préférence, cette teneur va de 1 à 35% en poids, plus préférentiellement de 5 à 30% en poids, mieux de 10% à 25% en poids par rapport au poids de la composition D.

[0152] La composition selon l'invention présente avantageusement une teneur totale en élastomère(s) de silicone à fonctions acides carboxyliques réticulé(s) allant de 0,1 à 40

% en poids par rapport au poids de la composition D. De préférence, cette teneur va de 1 à 35% en poids, plus préférentiellement de 5 à 30% en poids, mieux de 10% à 25% en poids par rapport au poids de la composition D

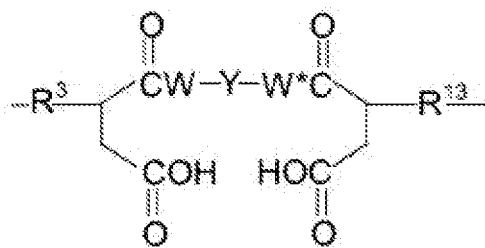
[0153] Les élastomères de silicone à fonctions acides carboxyliques utilisables dans les compositions de l'invention peuvent être choisis parmi ceux décrits dans les documents publiés WO2015066161 (US20160200876), WO2015066165, WO2015066199, WO2015167963, WO2018165434, (US10918587B2), IPCOM000250448D, IPCOM000250657D.

[0154] De préférence, l'élastomère de silicone à fonctions acides carboxyliques est choisi parmi ceux répondant à la formule (XIII) suivante :



dans laquelle :

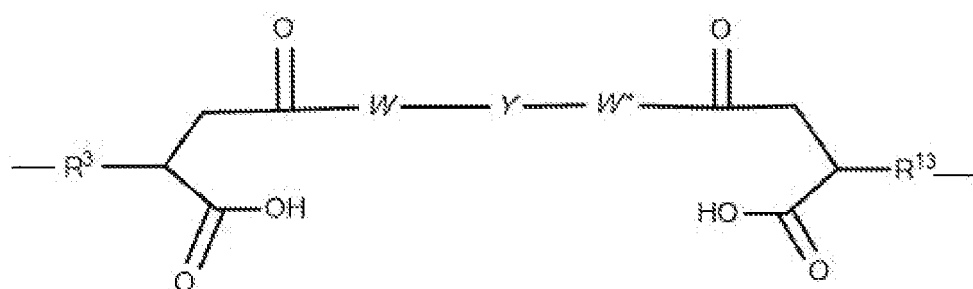
-le radical X répond à la formule (i) suivante :



100

ou la formule (i') suivante :

(i')



dans laquelle :

- W et W*, désignent indépendamment un atome d'oxygène (O) ou un groupement N-R où chaque radical R désigne indépendamment un atome d'hydrogène (H) ou un radical R¹ ;

- Y est un groupe divalent ;

- R¹, R¹¹, R⁴, R¹⁴, R⁵ et R¹⁵ désignent indépendamment un radical hydrocarboné ,

linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, cyclique ou acyclique, substitué ou non ;

- R^3 et R^{13} désigne indépendamment un groupe divalent ;

- w et ww sont indépendamment des nombres entiers allant de 0 à 1000.

- x et xx sont indépendamment des nombres entiers allant de 1 à 100 ;

- y et yy sont indépendamment des nombres entiers allant de 0 à 1000 ;

de préférence, w et y ne sont pas simultanément égaux à 0 et ww et yy ne sont pas simultanément égaux à 0.

[0155] Par "*substitué*" on entend qu'un ou plusieurs atomes d'hydrogène du radical hydrocarboné est (sont) remplacé(s) par un atome autre que l'hydrogène (ie halogène) ou bien qu'un ou plusieurs atomes de carbone est (sont) remplacés par un atome autre que le carbone tel qu'un hétéroatome comme l'oxygène, le soufre ou l'azote.

[0156] Dans la formule (XIII), les portions inférieure et supérieure sont des siloxanes identiques ou différents. Selon certains modes particuliers, chaque chaîne siloxane comprend des liaisons siloxanes (Si-O-Si) sur leur squelette respectif.

[0157] Dans divers modes de réalisation, chaque chaîne siloxane peut inclure des liaisons siloxanes séparés par un ou plusieurs groupes divalents, par exemple un groupe de liaison $-CH_2-$. D'autres exemples de groupes divalents peuvent inclure des groupes polyéther : par exemple des groupes de liaisons $-CH_2CH_2O-$ (i.e., groupe oxyde d'éthylène), $-CH(CH_3)CH_2O-$ (i.e., oxyde de propylène), etc. Des combinaisons de différents groupes divalents peuvent être présents sur leur squelette respectif. Chacun des groupes divalents peut être unique ou répété ie : 2 fois, 5 fois, 10 fois, voire > 10 fois, etc. Selon certains modes de réalisation, les siloxanes ne comportent pas de groupe polyéther.

[0158] Dans divers modes de réalisation, l'un ou les deux siloxanes peut (peuvent) comprendre au moins une unité $[SiR^1R^2-O-]$ (unités "D" ou $R^*_2SiO_{2/2}$). Typiquement, chaque siloxane a une répétition de motifs D, qui constitue généralement les portions linéaires des siloxanes. Les siloxanes ont aussi typiquement des unités terminales $R^*_3SiO_{1/2}$ (unités "M").

[0159] Dans certains modes particuliers, l'un des deux siloxanes ou les deux siloxanes peut (peuvent) éventuellement être ramifié(s), partiellement ramifié(s) et/ou inclure une portion de résine ayant un réseau de structure tridimensionnelle. Dans de tels cas, le ou les siloxanes correspondante(s) peut (peuvent) comprendre en plus des unités $R^*SiO_{3/2}$ (unités "T") et/ou des unités $SiO_{4/2}$ (unités "Q"). Le caractère ramifié ou résineux du ou des siloxanes peut être attribué à la présence d'unités T et/ou Q. Le caractère ramifié d'un siloxane peut être attribué à des groupes latéraux d'une ou plusieurs unités D. Selon des modes particuliers, l'un des siloxanes ou les deux siloxanes peuvent être dépourvus d'unités T et/ou d'unités Q. Les deux siloxanes peuvent être identiques ou différents : ie l'un est linéaire et l'autre ramifié, ou bien les deux siloxanes sont

linéaires.

[0160] Selon certains modes particuliers, les radicaux R^1 dans les composés de formule (XIII) désignent indépendamment un radical alkyle, aryle, alcényle, alkaryle, ou aralkyle.

[0161] Plus particulièrement, les radicaux R^1 désignent un radical alkyle, de préférence ayant de 1 à 20, de 1 à 15, de 1 à 10, de 1 à 6, de 1 à 4, ou 1 ou 2 atomes de carbone tels que par exemple méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle.

[0162] Plus particulièrement, tous les radicaux R^1 désignent un groupe méthyle (i.e. $-\text{CH}_3$).

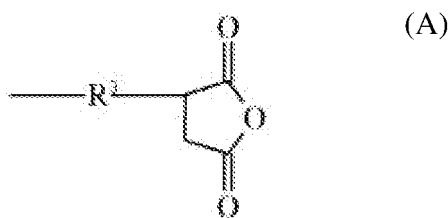
[0163] De préférence, le radical R^3 est un radical hydrocarboné, divalent, saturé ou insaturé, éventuellement substitué par au moins un hétéroatome tel que l'oxygène, le soufre ou l'azote. En particulier, R^3 est un groupe $(\text{CH}_2)_n$ où n est un entier allant de 1 à 30, de 1 à 25, de 1 à 20, de 1 à 15, de 1 à 10, de 1 à 5, ou de 1 à 3, et plus particulièrement égal à 3.

[0164] Selon divers modes particuliers, chacun des radicaux R^4 et R^5 peuvent désigner indépendamment un radical hydrocarboné, substitué ou non, notamment choisis par ceux définis précédemment pour les radicaux R^1 .

[0165] Selon certains modes, chaque radical R^4 désigne indépendamment un groupe alkyle, aryle (ie phényle) ou un groupe $(\text{R}^6\text{O})_m$.

[0166] Lorsque R^4 est un groupe $(\text{R}^6\text{O})_m$, R^6 est, de préférence, un radical alkyle ou aryle (ie : phényle) et m est un entier allant de 1 à 50, de 1 à 25, de 1 à 10, de 1 à 5, ou 1. Le groupe $(\text{R}^6\text{O})_m$ peut être un groupe polyéther (ie : avec des motifs oxyde d'éthylène et/ou oxyde de propylène). Selon des modes particuliers, un radical R^4 peut être un groupe divalent d'une chaîne siliconée latérale du siloxane.

[0167] Selon un mode particulier, R^4 peut désigner un groupe anhydride de formule (A)



dans laquelle R^3 a la même définition indiquée précédemment.

[0168] Selon un mode particulier, R^4 peut désigner un radical alkyle, de préférence un hexyle.

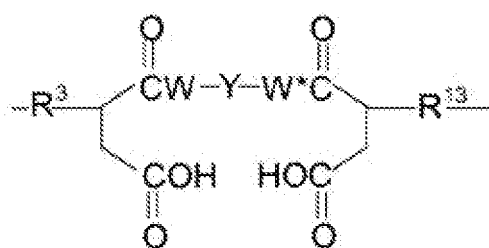
[0169] De préférence, les radicaux R^4 désignent un radical alkyle ou un groupe polyéther.

[0170] De préférence, les radicaux R^5 désignent indépendamment un radical alkyle, aryle, alcényle, alkaryle, ou aralkyle.

[0171] Plus particulièrement les radicaux R^5 désignent un radical alkyle, de préférence ayant de 1 à 20, de 1 à 15, de 1 à 10, de 1 à 6, de 1 à 4, ou 1 ou 2 atomes de carbone tels que par exemple méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle.

- [0172] Plus particulièrement, tous les radicaux R^5 désignent un groupe méthyle (i.e. $-CH_3$).
- [0173] De préférence, w est un entier allant de 0 à 1000, de 0 à 950, de 0 à 750, de 0 à 500, de 0 à 400, de 1 à 350, de 1 à 300, de 25 à 250, de 50 à 200, de 50 à 150, de 75 à 125, de 90 à 110, de 90 à 100, de 90 à 95, et plus particulièrement est égal à 93.
- [0174] De préférence, x est un entier de 1 à 100, de 1 à 75, de 1 à 50, de 1 à 25, de 1 à 20, de 1 à 10, ou de 1 à 5, et plus particulièrement égal à 3.
- [0175] De préférence, y est un entier allant de 0 à 1000, de 0 à 950, de 0 à 750, de 0 à 500, de 0 à 400, de 1 à 350, de 1 à 300, de 1 à 250, de 1 à 200, de 1 à 150, de 1 à 100, de 1 à 75, de 1 à 50, de 1 à 25, de 1 à 20, de 1 à 15, de 1 à 10, ou de 1 à 5.
- [0176] Selon divers modes de réalisation, w et y ne sont pas simultanément égaux à 0. Dans certains modes, la somme $w+x+y$ varie de 25 à 1500, de 25 à 1000, de 25 à 900, de 25 à 800, de 25 à 700, de 25 à 600, de 25 à 500, de 25 à 400, de 25 à 300, de 50 à 200, de 75 à 150, de 85 à 125 ou de 90 à 110.
- [0177] Dans certains modes, x est au moins égal à 1, au moins égal à 10, au moins égal à 25, au moins égal à 50, au moins égal à 75 ou au moins égal à 5.
- [0178] Les motifs de la formule (XIII), notamment ceux représentés entre crochets indexés par w , ww , x , xx , y ou yy peuvent être présents dans un ordre quelconque, de manière aléatoire ou sous forme séquencée.
- [0179] Selon certains modes particuliers, les radicaux R^{11} , identiques ou différents, désignent un radical alkyle en C_1-C_{20} , en C_1-C_{15} , en C_1-C_{10} , en C_1-C_6 , en C_1-C_4 , en C_1-C_2 , linéaire, ramifié ou cyclique tels que des groupes méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, etc. Plus préférentiellement, les radicaux R^{11} sont un groupe méthyle.
- [0180] Selon certains modes particuliers, les radicaux R^{14} , identiques ou différents, désignent un radical alkyle, aryle (ie phényle) ou $(R^{16}O)_{mm}$. Lorsque R^{14} est un groupe $(R^{16}O)_{mm}$, R^{16} désigne un groupe alkyle ou aryle (ie phényle) et mm est un entier allant de 1 à 50, 1 à 25, 1 à 10, 1 à 5, ou 1. Le groupe $(R^{16}O)_{mm}$ peut être un groupe polyéther (ie : avec des motifs oxyde d'éthylène et/ou oxyde de propylène).
- [0181] Selon des modes particuliers, les radicaux R^{14} désignent indépendamment un radical alkyle ayant de 2 à 20, 2 à 15, 2 à 10, 2 à 5, ou 2 atomes de carbone.
- [0182] Selon d'autres modes particuliers, R^{14} peut être un groupe divalent de liaison d'une chaîne siliconée latérale du siloxane.
- [0183] Selon, un mode particulier, R^{14} peut désigner un groupe anhydride de formule (A) telle que définie précédemment.
- [0184] Selon un mode particulier, R^{14} peut désigner un radical alkyle, de préférence un hexyle.
- [0185] De préférence, les radicaux R^{14} désignent un radical alkyle ou un groupe polyéther.
- [0186] De préférence, les radicaux R^{15} désignent indépendamment un radical alkyle, aryle, alcényle, alkyle, ou aralkyle.

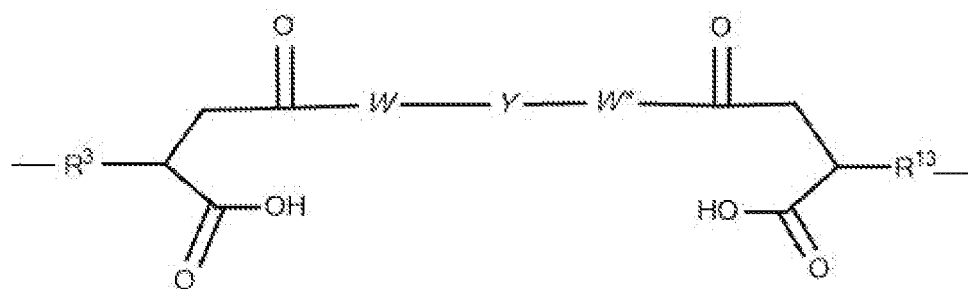
- [0187] Plus particulièrement les radicaux R^{15} désignent un radical alkyle, de préférence ayant de 1 à 20, de 1 à 15, de 1 à 10, de 1 à 6, de 1 à 4, ou 1 ou 2 atomes de carbone tels que par exemple méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle.
- [0188] Plus particulièrement, tous les radicaux R^{15} désignent un groupe méthyle (i.e. $-\text{CH}_3$).
- [0189] De préférence, ww est un entier allant de 0 à 1000, de 0 à 950, de 0 à 750, de 0 à 500, de 0 à 400, de 1 à 350, de 1 à 300, de 25 à 250, de 50 à 200, de 50 à 150, de 75 à 125, de 90 à 110, de 90 à 100, de 90 à 95, et plus particulièrement 93.
- [0190] De préférence, xx est un entier allant de 1 to 100, de 1 à 75, de 1 à 50, de 1 à 25, de 1 à 20, de 1 à 10 ou de 1 à 5, et plus particulièrement 3.
- [0191] De préférence, yy est un entier allant de 0 à 1000, de 0 à 950, de 0 à 750, de 0 à 500, de 0 à 400, de 1 à 350, de 1 à 300, de 1 à 250, de 1 à 200, de 1 à 150, de 1 à 100, de 1 à 75, de 1 à 50, de 1 à 25, de 1 à 20, de 1 à 15, de 1 à 10 ou de 1 à 5.
- [0192] Dans divers modes de réalisation, ww and yy ne sont pas simultanément égaux à 0. Selon certains modes particuliers, la somme $ww+xx+yy$ varie de 25 à 1500, de 25 à 1000, de 25 à 900, de 25 à 800, de 25 à 700, de 25 à 600, de 2 à 500, 25 to 400, de 25 à 300, de 50 à 200, de 75 à 150, de 85 à 125, ou de 90 à 110.
- [0193] Selon certains modes particuliers, xx est au moins égal à 1, au moins égal à 10, au moins égal à 25, au moins égal à 50, au moins égal à 75, ou au moins égal à 85.
- [0194] Le radical X de la formule (XIII) répond à la formule générale (i) suivante :



(i).

ou la formule générale (i') suivante :

(i')



dans laquelle :

- W and W* désigne indépendamment un atome d'oxygène (O) ou un groupe N-R, avec R désignant un atome d'hydrogène (H) ou un radical R^1 ; de préférence R désigne un atome d'hydrogène ;

- R^3 est un radical hydrocarboné, divalent, saturé ou insaturé, éventuellement substitué par au moins un hétéroatome tel que l'oxygène, le soufre ou l'azote ; de préférence, R^3 désigne un radical $(CH_2)_n$ où n est un entier de 1 à 30, de 1 à 20, de 1 à 15, de 1 à 10, de 1 à 5, de 1 à 3, et plus particulièrement 3 ;
- R^{13} est un radical hydrocarboné, divalent, saturé ou insaturé, éventuellement substitué par au moins un hétéroatome tel que l'oxygène, le soufre ou l'azote ; de préférence, R^{13} désigne un radical $(CH_2)_{nn}$ où nn est un entier de 1 à 30, de 1 à 20, de 1 à 15, de 1 à 10, de 1 à 5, de 1 à 3, et plus particulièrement 3 ;
- Y désigne un radical hydrocarboné, divalent, saturé ou insaturé, éventuellement substitué par au moins un hétéroatome tel que l'oxygène, le soufre ou l'azote ; de préférence, Y est un radical hydrocarboné ayant de 1 à 50, de 1 à 40, de 1 à 20, de 1 à 10, de 1 à 5, 1 ou 2 atomes de carbone ou désigne un groupe de formule (ii) suivante :



dans laquelle :

- R^8 , R^9 désignent indépendamment un radical hydrocarboné, saturé ou insaturé, cyclique ou acyclique, substitué ou non substitué, de préférence choisi parmi un groupe alkyle (ie méthyle), un groupe aryle (ie phényle), un groupe polyéther (ie avec des motifs oxyde d'éthylène et :ou oxyde de propylène) ;
- R^{10} désigne indépendamment un radical hydrocarboné, saturé ou insaturé, cyclique ou acyclique, substitué ou non substitué tel que les radicaux définis précédemment pour R^1 et R^4 ; de préférence, R^{10} est un groupe alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone ou un groupe polyéther ou un groupe divalent de liaison d'une chaîne siliconée latérale du siloxane ;
- Z désigne indépendamment un radical hydrocarboné, divalent, saturé ou insaturé, éventuellement substitué par au moins un hétéroatome tel que l'oxygène, le soufre ou l'azote ; de préférence, Z est un radical hydrocarboné ayant de 1 à 20, de 1 à 10, de 1 à 5, ou 1 atome(s) de carbone, notamment Z peut inclure des liaisons siloxanes séparées par un ou plusieurs groupes divalents, par exemple un groupe de liaison $\text{---CH}_2\text{---}$; d'autres exemples de groupes divalents peuvent inclure des groupes polyéther : par exemple des groupes de liaisons $\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{O---}$ (i.e., groupe oxyde d'éthylène), $\text{---CH(CH}_3\text{)CH}_2\text{O---}$ (i.e., oxyde de propylène).
- a est un entier allant de 0 à 1000, de 0 à 950, de 0 à 750, de 0 à 500, de 0 à 400, de 0 à 300, de 0 à 200, de 0 à 100, de 0 à 75, de 0 à 50, de 0 à 25, ou de 0 à 20 ;
- b est un entier allant de 1 à 1000, de 1 à 950, de 1 à 750, de 1 à 500, de 1 à 400, de 1 à 300, ou de 1 à 200 ;
- c est un entier allant de 0 to 1000, de 0 à 950, de 0 à 750, de 0 à 500, de 0 à 400, de 0

à 300, de 0 à 200, ou de 0 à 100 ;

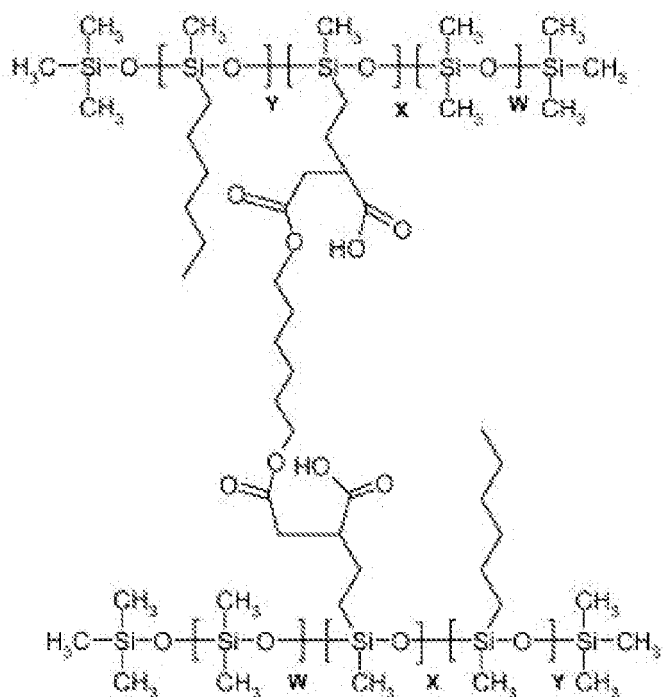
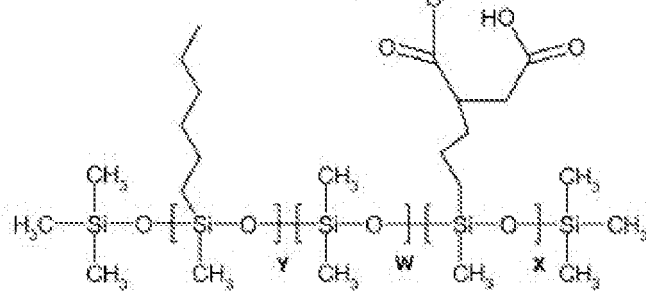
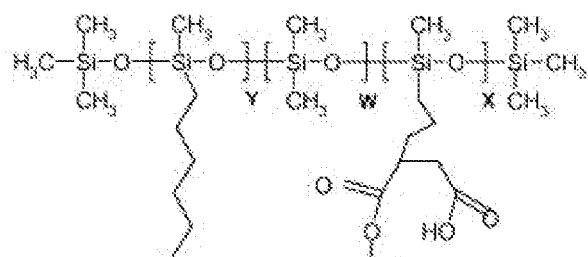
- d est égal à 0 ou 1, de préférence égal à 1;

- [0195] Les motifs de la formule (ii) représentés entre crochets indexés par a, b, ou c étant présents dans un ordre quelconque, de manière aléatoire ou sous forme séquencée.
- [0196] Selon une forme particulière, le siloxane de formule (ii) peut être une résine de formule $R^*_s SiO_{(4-s)/2}$. De préférence, une résine silicone possède le long de sa chaîne des unités T et/ou Q avec des unités M et éventuellement des unités D. Les radicaux R^* peuvent être choisis indépendamment parmi un radical hydrocarboné substitué (ie : fonctions hydroxyle, amine) ou non substitué et s varie de 0 à 3. Les groupes R^* utilisables peuvent être ceux décrits précédemment pour les radicaux R8, R9, and R10. Diverses combinaisons de tels groupes peuvent être présentes. Selon ces cas particuliers, la résine siliconée comprend une combinaison d'unités M, D, T et/ou Q. Elle peut notamment être une résine du type MDT, une résine du type MT, une résine du type MDQ, une résine du type MQ ou une résine du type MDTQ. Chacune des unités M, D et T peuvent contenir différents groupes R^* . La résine peut présenter divers poids moléculaires tels qu'un poids moléculaire moyen en nombre allant de 800 à 500000.
- [0197] Selon une forme particulière de l'invention, les élastomères de silicone à fonctions acides carboxyliques ont un équivalent en carboxyle allant de 100 à 50000, de 500 à 10000, ou 500 à 5000.
- [0198] Les élastomères de silicone à fonctions carboxyliques de formule (XIII) peuvent être obtenus selon l'un des procédés de synthèse décrits dans les documents WO2015066161 (US20160200876).
- [0199] Selon une première variante de procédé de synthèse, certains élastomères de silicone à fonctions acides carboxyliques peuvent être obtenus par réaction 1) d'un premier siloxane portant des groupes anhydrides pendants, 2) d'un deuxième siloxane portant des groupes anhydrides pendants et 3) d'un polyol organique. Selon un mode particulier, on peut faire réagir avec les 3 réactifs précédents un ou plusieurs siloxanes différents des deux premiers.
- [0200] Selon une deuxième variante de procédé de synthèse, certains élastomères de silicone à fonctions acides carboxyliques peuvent être obtenus par réaction 1) d'un premier siloxane portant des groupes anhydrides pendants, 2) d'un deuxième siloxane portant des groupes anhydrides pendants et 3) d'une polyamine organique. Selon un mode particulier, on peut faire réagir avec les 3 réactifs précédents un ou plusieurs siloxanes additionnels différents des deux premiers.
- [0201] Selon une troisième variante de procédé de synthèse, certains élastomères de silicone à fonctions acides carboxyliques peuvent être obtenus par réaction 1) d'un premier siloxane portant des groupes anhydrides pendants, 2) d'un deuxième siloxane portant des groupes anhydrides pendants et 3) d'un troisième siloxane ayant au moins deux

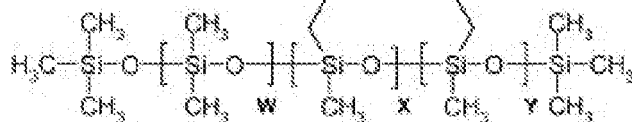
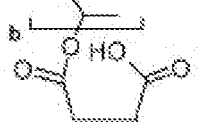
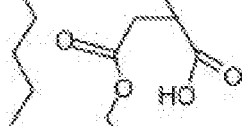
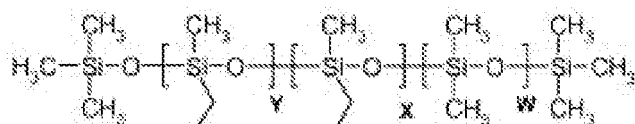
groupes hydroxyles. Selon un mode particulier, on peut faire réagir avec les 3 réactifs précédents un ou plusieurs siloxanes additionnels différents des deux premiers.

- [0202] Selon une quatrième variante de procédé de synthèse, certains élastomères de silicone à fonctions acides carboxyliques peuvent être obtenus par réaction 1) d'un premier siloxane portant des groupes anhydrides pendants, 2) d'un deuxième siloxane portant des groupes anhydrides pendants et 3) d'un troisième siloxane ayant des groupes amines pendants et/ou des groupes amines terminaux. Selon un mode particulier, on peut faire réagir avec les 3 réactifs précédents un ou plusieurs siloxanes additionnels différents des deux premiers.
- [0203] Selon une cinquième variante de procédé de synthèse, certains élastomères de silicone à fonctions acides carboxyliques peuvent être obtenus par réaction 1) d'un premier siloxane portant des groupes hydroxyles pendants, 2) d'un deuxième siloxane portant des groupes hydroxyles pendants et 3) d'un troisième siloxane ayant au moins deux groupes anhydrides terminaux. Selon un mode particulier, on peut faire réagir avec les 3 réactifs précédents un ou plusieurs siloxanes additionnels différents des deux premiers.
- [0204] Selon une sixième variante de procédé de synthèse, certains élastomères de silicone à fonctions acides carboxyliques peuvent être obtenus par réaction 1) d'un premier siloxane portant des groupes amines pendants, 2) d'un deuxième siloxane portant des groupes amines pendants et 3) d'un troisième siloxane ayant au moins deux groupes anhydrides terminaux. Selon un mode particulier, on peut faire réagir avec les 3 réactifs précédents un ou plusieurs siloxanes additionnels différents des deux premiers.
- [0205] Selon une septième variante de procédé de synthèse, certains élastomères de silicone à fonctions acides carboxyliques peuvent être obtenus par réaction 1) d'un premier alcool organique, 2) d'un deuxième alcool organique et 3) d'un siloxane ayant des groupes anhydrides terminaux. Selon un mode particulier, on peut faire réagir avec les 3 réactifs précédents un ou plusieurs alcools organiques additionnels différents des deux premiers.
- [0206] Parmi les élastomères de silicone à fonction acides carboxylique de formule (XIII), on peut citer les composés 1 à 12 suivants tels que décrits respectivement dans les exemples 4, 5, 7 à 16 de la demande WO2015066161 ou dans les exemples de la demande US2020/0323765 :

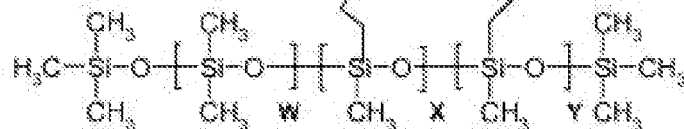
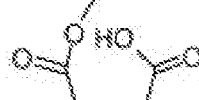
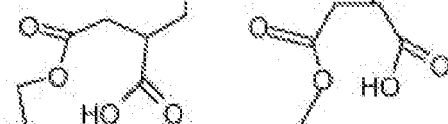
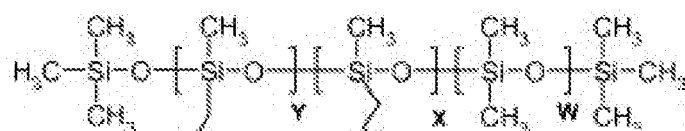
[0207]

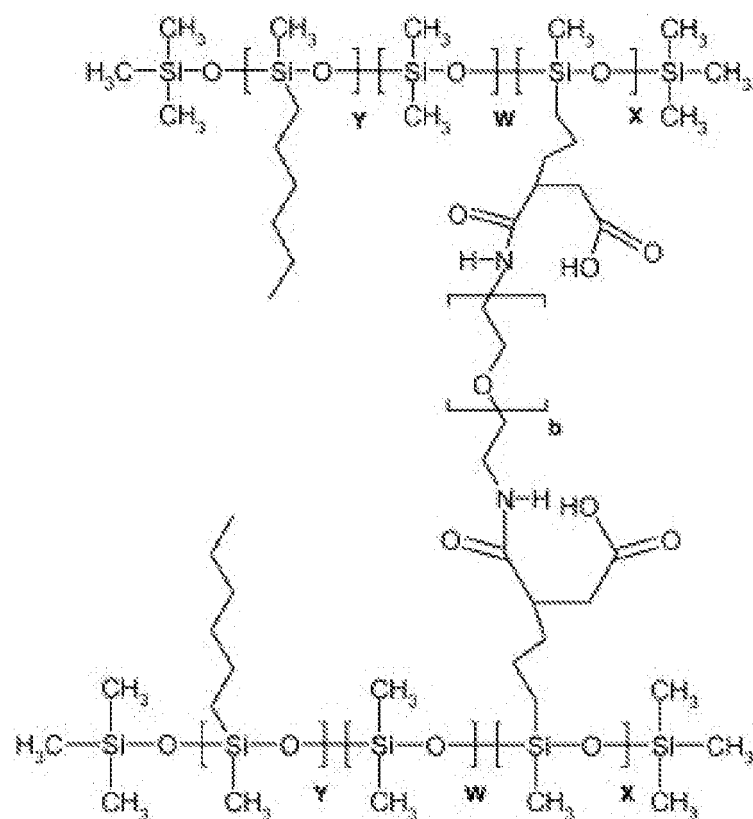
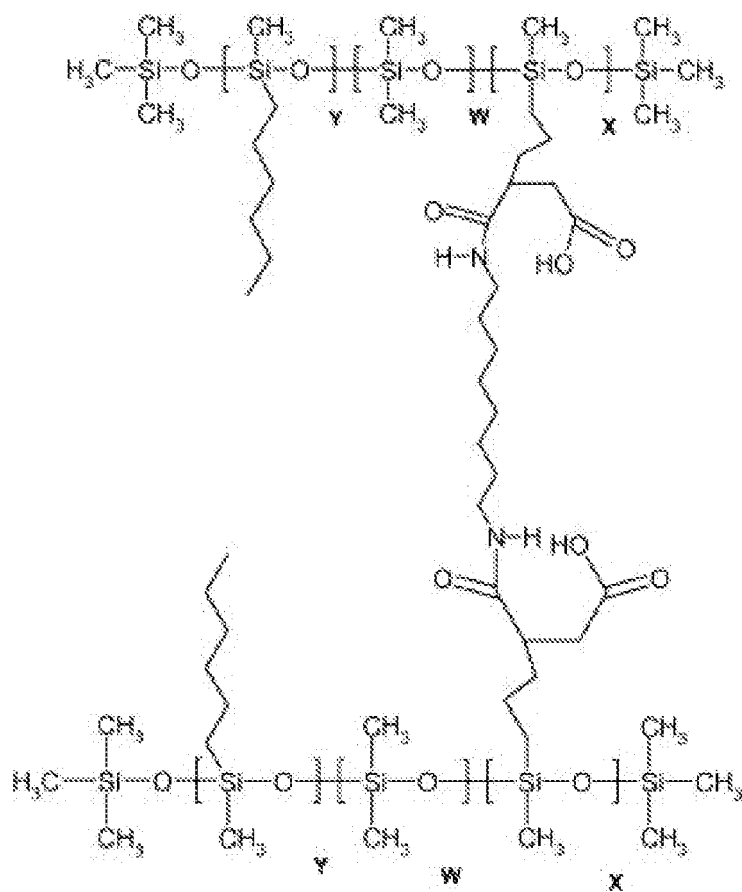


(composé 3)

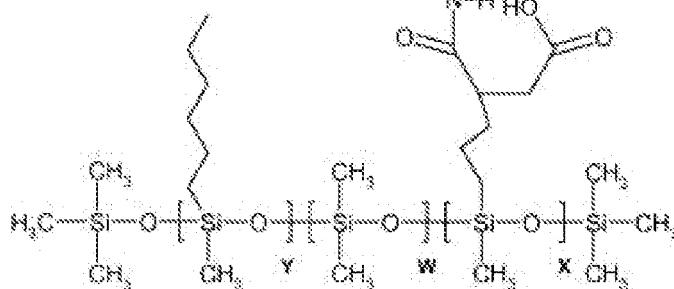
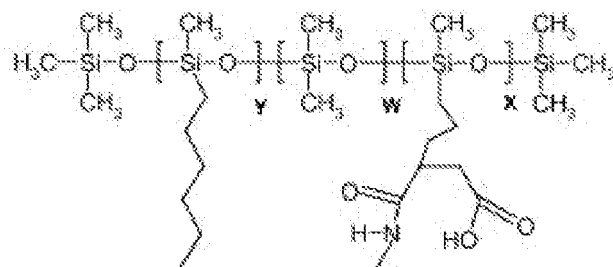


(composé 4)

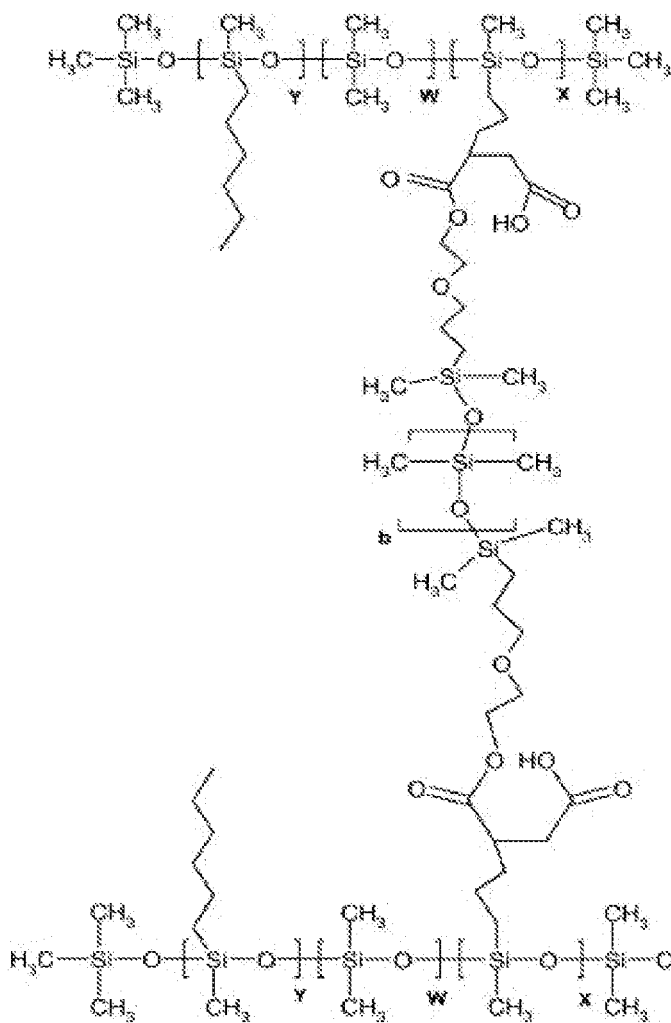


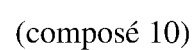


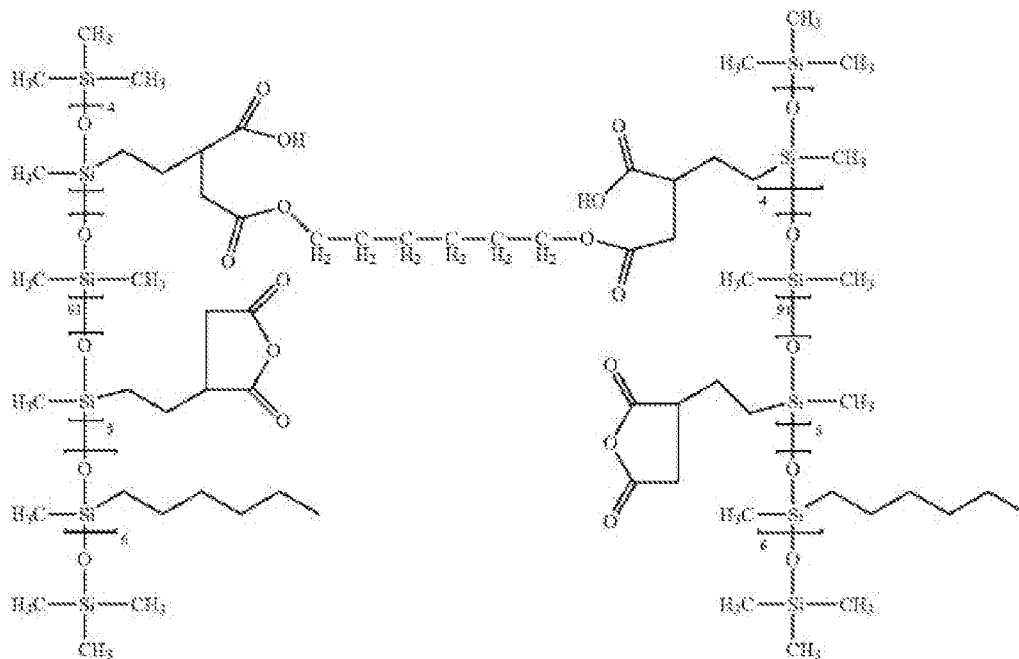
(composé 7)



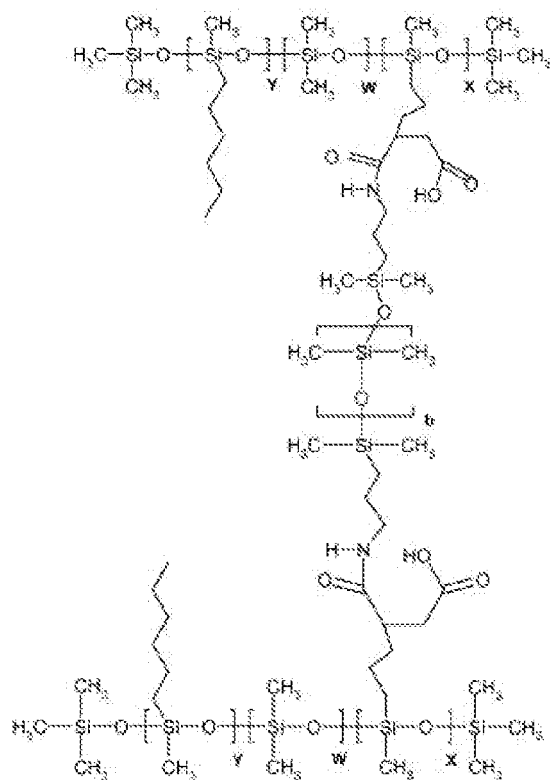
(composé 8)







(composé 11)



(composé 12)

[0208] Selon une forme particulière, la composition de l'invention contient au moins le composé 11 tel que défini précédemment.

[0209] Parmi les élastomères de silicone à fonctions acides carboxyliques utilisables dans les compositions de l'invention, on peut citer également l'élastomère de silicone de nom

INCI : HEXYL/SUCCINYL DIMETHICONE CROSSPOLYMER

- [0210] Selon une forme particulière, les élastomères de silicone à fonctions acides carboxyliques sont sous forme solides. Ils peuvent notamment être choisis parmi les composés 2, et 3 tels que définis précédemment.
- [0211] Selon une autre forme particulière, les élastomères de silicone à fonctions acides carboxyliques sont en dispersion dans au moins une huile et se présentent de préférence sous forme de gel.
- [0212] Par « *huile* », on entend un corps gras liquide à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760mm de Hg soit 105 Pa).
- [0213] L'huile peut être choisie parmi les huiles volatiles et/ou les huiles non volatiles.
- [0214] Par « *huile non volatile* », on entend une huile restant sur la matière kératinique à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg) au moins plusieurs heures et ayant notamment une pression de vapeur inférieure à 10^{-3} mm de Hg (0,13 Pa).
- [0215] L'huile peut être choisie parmi les huiles hydrocarbonées.
- [0216] Par « *huile hydrocarbonée* », on entend une huile comportant principalement des atomes de carbone et d'hydrogène et éventuellement une ou plusieurs fonctions choisies parmi les fonctions hydroxyle, ester, éther, carboxylique
- [0217] A titre d'exemple d'huile hydrocarbonée volatile utilisable dans la dispersion huileuse d'élastomère de silicone à fonctions carboxyliques, on peut citer les huiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbones, et notamment les isoalcane en C_8-C_{16} d'origine pétrolière (appelées aussi isoparaffines) comme l'isododécane (encore appelé 2,2,4,4,6-pentaméthylheptane), l'isodécane, l'isohexadécane, et par exemple les huiles vendues sous les noms commerciaux d'Isopars ou de Permethyls, les esters ramifiés en C_8-C_{16} , le néopentanoate d'iso-hexyle, et leurs mélanges. D'autres huiles hydrocarbonées volatiles comme les distillats de pétrole, notamment ceux vendus sous la dénomination Shell Solt par la société SHELL, peuvent aussi être utilisées ; les alcanes linéaires volatils comme ceux décrits dans la demande de brevet de la société Cognis DE10 2008 012 457.
- [0218] A titre d'exemples d'huile hydrocarbonée non volatile linéaire on peut citer :
- [0219] - les esters de synthèse, comme les huiles de formule R_1COOR_2 , dans laquelle R_1 représente un reste d'un acide gras linéaire ou ramifié comportant de 1 à 40 atomes de carbone, et R_2 représente une chaîne hydrocarbonée, notamment, ramifiée contenant de 1 à 40 atomes de carbone à condition que la somme du nombre d'atomes de carbone des chaînes R_1 et R_2 soit supérieure ou égale à 10 ; les esters peuvent être, notamment, choisis parmi les esters d'alcool et d'acide gras, comme par exemple l'octanoate de céstéaryle, les esters de l'alcool isopropylique, tels que le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, le palmitate d'éthyle, le palmitate de 2-éthyl-hexyle, le stéarate

- ou l'isostéarate d'isopropyle, l'isostéarate d'isostéaryle, le stéarate d'octyle, les esters hydroxylés, comme le lactate d'isostéaryle, l'hydroxystéarate d'octyle, l'adipate de
- [0220] diisopropyle, les heptanoates, et notamment l'heptanoate d'isostéaryle, octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcools, comme le dioctanoate de propylène glycol, l'octanoate de cétyle, l'octanoate de tridécyle, le 4-diheptanoate et le palmitate d'éthyle 2-hexyle, le benzoate d'alkyle, le diheptanoate de polyéthylène glycol, le diéthyl 2-d'hexanoate de propylèneglycol, et leurs mélanges, les benzoates d'alcools en C₁₂-C₁₅, le laurate d'hexyle, les esters de l'acide néopentanoïque, comme le néopentanoate d'isodécyle, le néopentanoate d'isotridécyle, le néopentanoate d'isostéaryle, le néopentanoate d'octyldocécyle, les esters de l'acide isononanoïque, comme l'isononanoate d'isononyle, l'isononanoate d'isotridécyle, l'isononanoate d'octyle, les esters hydroxylés comme le lactate d'isostéaryle, le malate de di-isostéaryle; et plus particulièrement le néopentanoate d'isodécyle ;
- les carbonates de di-alkyle, les 2 chaînes alkyles pouvant être identiques ou différentes, tels que le dicaprylyl carbonate commercialisé sous la dénomination Cetiol CC®, par Cognis ;
 - les éthers de synthèse ayant de 10 à 40 atomes de carbone comme le Dicaprylyléther.
- [0221] De préférence, l'huile hydrocarbonée utilisée est l'isododécane.
- [0222] De préférence, la dispersion huileuse d'élastomère de silicone à fonctions acides carboxyliques comprend de 10 à 40% en poids en matière active d'élastomère de silicone, et plus préférentiellement de 20 à 35% en poids en matière active d'élastomère de silicone par rapport au poids total de la dispersion huileuse.
- [0223] De préférence, la composition selon l'invention comprend au moins un élastomère de silicone à fonctions acides carboxyliques en dispersion dans l'isododécane et de préférence sous forme de gel. En particulier, ledit élastomère de silicone est choisi par les composés 1, 4 à 11 tels que définis précédemment.
- [0224] Plus préférentiellement, la composition selon l'invention comprend le composé 11 en dispersion dans l'isododécane et sous forme de gel, et plus particulièrement dans une teneur en matière active égale à 30% en poids par rapport au poids total de la dispersion.
- [0225] Selon une autre forme particulièrement préférée, la composition de l'invention comprend un élastomère de silicone à fonctions acides carboxyliques en dispersion dans l'isododécane et sous forme de gel de nom INCI : ISODODECANE (and) HEXYL/SUCCINYL DIMETHICONE CROSSPOLYMER et plus particulièrement dans une teneur en matière active égale à 30% en poids par rapport au poids total de la dispersion.
- [0226] On peut citer le produit commercial DOWSIL EL-7314 SILICONE ELASTOMER

BLEND® vendu par la société Dow Corning comprenant 30% en poids en matière active dudit élastomère de silicone.

Agent colorant

- [0227] La composition C et/ou la composition D employée dans le cadre du procédé selon l'invention comprend(comprennent) un ou plusieurs agent(s) colorant(s) choisi parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges.
- [0228] De préférence, la composition C et/ou la composition D employée dans le cadre du procédé selon l'invention comprend(comprennent) un ou plusieurs pigments.
- [0229] 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 %.
- [0230] 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.
- [0231] Ils peuvent être naturels, d'origine naturelle, ou non.
- [0232] Ces pigments peuvent se présenter sous forme de poudre ou de pâte pigmentaire. Ils peuvent être enrobés ou non enrobés.
- [0233] 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.
- [0234] 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.
- [0235] 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.
- [0236] 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.
- [0237] En particulier, les pigments organiques blancs ou colorés peuvent être choisis parmi le carmin, le noir de carbone, le noir d'aniline, le jaune azo, la quinacridone, le bleu de phtalocyanine, les pigments bleus codifiés dans le Color Index sous les références CI 42090, 69800, 69825, 74100, 74160, les pigments jaunes codifiés dans le Color Index

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

[0238] A titre d'exemple on peut aussi citer les pâtes pigmentaires de pigment organique telles que les produits vendus par la société HOECHST sous le nom :

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

[0239] 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.

[0240] 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.

[0241] 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.

[0242] 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).

[0243] A titre d'exemples de laques, on peut citer le produit connu sous la dénomination suivante : D & C Red 7 (CI 15 850 :1).

- [0244] 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.
- [0245] 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.
- [0246] A titre d'exemples de pigments à effets spéciaux, on peut citer les pigments nacrés tels que le mica recouvert de titane, ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica recouvert de titane et d'oxydes de fer, le mica recouvert d'oxyde de fer, le mica recouvert de titane et notamment de bleu ferrique ou d'oxyde de chrome, le mica recouvert de titane et d'un pigment organique tel que défini précédemment ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth. A titre de pigments nacrés, on peut citer les nacres Cellini commercialisées par BASF (Mica-TiO₂-laque), Prestige commercialisée par Eckart (Mica-TiO₂), Prestige Bronze commercialisée par Eckart (Mica-Fe₂O₃) Colorona commercialisée par Merck (Mica-TiO₂-Fe₂O₃).
- [0247] 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.

- [0248] Toujours à titre d'exemple de nacres, on peut citer également les particules comportant un substrat de borosilicate enrobé d'oxyde de titane.
- [0249] Des particules à substrat de verre revêtu d'oxyde de titane sont notamment vendues sous la dénomination METASHINE MC1080RY par la société TOYAL.
- [0250] 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.
- [0251] 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.
- [0252] 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.
- [0253] Ces particules peuvent présenter des formes variées, notamment être en forme de plaquettes ou globulaires, en particulier sphériques.
- [0254] 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.
- [0255] 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.

- [0256] Lorsque les particules réfléchissantes présentent une structure multicouche, celles-ci peuvent par exemple comporter un substrat naturel ou synthétique, notamment un substrat synthétique au moins partiellement enrobé par au moins une couche d'un matériau réfléchissant notamment d'au moins un métal ou matériau métallique. Le substrat peut être monomatériau, multimatériau, organique et/ou inorganique.
- [0257] Plus particulièrement, il peut être choisi parmi les verres, les céramiques, le graphite, les oxydes métalliques, les alumines, les silices, les silicates, notamment les aluminosilicates et les borosilicates, le mica synthétique et leurs mélanges, cette liste n'étant pas limitative.
- [0258] Le matériau réfléchissant peut comporter une couche de métal ou d'un matériau métallique.
- [0259] 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.
- [0260] 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.
- [0261] 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.
- [0262] 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.
- [0263] On peut citer à titre d'exemple les poudres d'aluminium, de bronze ou de cuivre enrobées de SiO₂ commercialisées sous la dénomination VISIONAIRE par la société ECKART.
- [0264] 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.

- [0265] 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.
- [0266] 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 .
- [0267] Les pigments peuvent être dispersés dans la composition grâce à un agent dispersant.
- [0268] 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 polygécryl-2 dipolyhydroxystéarate (nom CTFA) vendu sous la référence Dehymyls PGPH par la société Henkel ou encore l'acide polyhydroxystéarique tel que celui vendu sous la référence Arlacel P100 par la société Uniqema et leurs mélanges.
- [0269] 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.
- [0270] Les pigments utilisés dans la composition peuvent être traités en surface par un agent organique.
- [0271] 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 copolymères contenant des motifs acrylates ; les alcanamines ; les composés siliconés, par exemple les silicones, notamment les polydiméthylsiloxanes, ; les composés organiques fluorés, par exemple les perfluoroalkyle éthers ; les composés fluoro-siliconés.

- [0272] 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.
- [0273] 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.
- [0274] De préférence, les pigments traités en surface sont recouverts par une couche organique.
- [0275] 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.
- [0276] 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.
- [0277] De préférence, on utilisera un agent organique lié aux pigments de manière covalente.
- [0278] 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.
- [0279] 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 com-

mercialisé par LCW ;

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

[0280] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, l'agent dispersant est présent avec des pigments organiques ou inorganiques sous forme particulière de taille sous-micronique dans la composition B.

[0281] Par « *sous-micronique* » ou en anglais « *sub-micronic* » on entend des pigments dont la taille particulière a été micronisée par méthode de micronisation et dont la taille moyenne de particule est inférieure au micromètre (μm), en particulier entre 0,1 et 0,9 μm , et de préférence entre 0,2 et 0,6 μm .

[0282] 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.

[0283] 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 aminées 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.

[0284] Selon un mode de réalisation particulier, le ou les agents dispersants sont de type amino-silicone, différents des silicones aminées mentionnées précédemment, et sont cationiques.

[0285] De préférence, le ou les pigment(s) est(sont) choisi(s) parmi les pigments minéraux, mixtes minéraux-organiques ou organiques.

[0286] 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.

[0287] De préférence, le ou les pigments sont choisis parmi les oxydes de fer, notamment rouge, brun ou noir. 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.

[0288] *Colorant direct*

[0289] La composition C et/ou la composition D employée dans le cadre du procédé selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs colorant(s) direct(s).

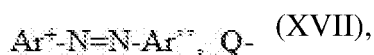
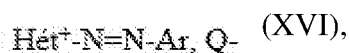
[0290] Par « *colorant direct* », on entend des colorants naturels et/ou de synthèse, différents des colorants d'oxydation. Il s'agit de colorants qui vont diffuser superficiellement sur la fibre.

[0291] Ils peuvent être ioniques ou non ioniques, de préférence cationiques ou non ioniques.

[0292] 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.

[0293] Les colorants directs sont de préférence des colorants directs cationiques. On peut mentionner les colorants cationiques hydrazono des formules (XIV) et (XV), les colorants cationiques azo (XVI) et (XVII) ci-dessous :

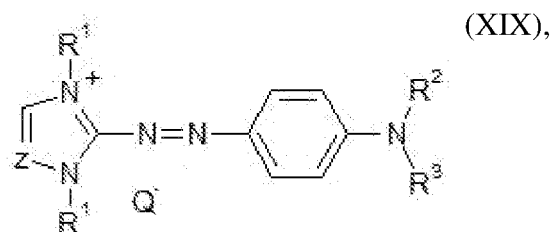
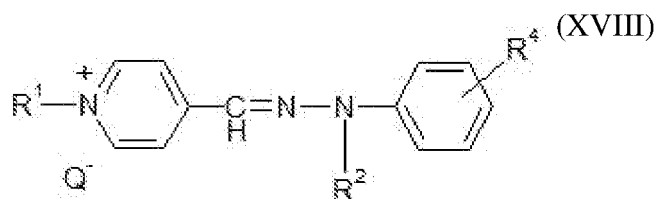




formules (XIV) à (XVII) dans lesquelles :

- Hét⁺ représente un radical hétéroaryle cationique, préférentiellement à charge cationique endocyclique tel que imidazolium, indolium, ou pyridinium, éventuellement substitué préférentiellement par au moins un groupe (C₁-C₈)alkyle tel que méthyle ;
- Ar⁺ représente un radical aryle, tel que phényle ou naphthyle, à charge cationique exocyclique préférentiellement ammonium particulièrement tri(C₁-C₈)alkyl-ammonium tel que triméthylammonium ;
- Ar représente un groupement aryle, notamment phényle, éventuellement substitué, préférentiellement par un ou plusieurs groupement électrodonneurs tels que i) (C₁-C₈)alkyle éventuellement substitué, ii) (C₁-C₈)alcoxy éventuellement substitué, iii) (di)(C₁-C₈)(alkyl)amino éventuellement substitué sur le ou les groupements alkyle par un groupement hydroxyle, iv) aryl(C₁-C₈)alkylamino, v) N-(C₁-C₈)alkyl-N-aryl(C₁-C₈)alkylamino éventuellement substitué ou alors Ar représente un groupement julolidine ;
- Ar'' représente un groupement (hétéro)aryle éventuellement substitué tel que phényle ou pyrazolyle éventuellement substitués, préférentiellement par un ou plusieurs groupements (C₁-C₈)alkyle, hydroxyle, (di)(C₁-C₈)(alkyl)amino, (C₁-C₈)alcoxy ou phényle ;
- Ra et Rb, identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupement (C₁-C₈)alkyle éventuellement substitué, préférentiellement par un groupement hydroxyle; ou alors le substituant Ra avec un substituant de Het⁺ et/ou Rb avec un substituant de Ar forment ensemble avec les atomes qui les portent un (hétéro)cycloalkyle ; particulièrement Ra et Rb, représentant un atome d'hydrogène ou un groupement (C₁-C₄)alkyle éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ;
- Q⁻ représente un contre-ion anionique organique ou minéral tel qu'un halogénure ou un alkylsulfate.

[0294] Particulièrement, on peut citer les colorants directs à charge cationiques endocycliques azoïques et hydrazono de formule (XIV) à (XVII) 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 :



Formules (XVIII) et (XIX) dans lesquelles :

- R¹ représente un groupement (C₁-C₄)alkyle tel que méthyle ;
- R² et R³, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement (C₁-C₄)alkyle tel que méthyle ; et
- R⁴ représente un atome d'hydrogène ou un groupement électrodonneur tels que (C₁-C₈)alkyle éventuellement substitué, (C₁-C₈)alcoxy éventuellement substitué, (di)(C₁-C₈)(alkyl)amino éventuellement substitué sur le ou les groupements alkyle par un groupement hydroxyle ; particulièrement R⁴ est un atome d'hydrogène,
- Z représente un groupe CH ou un atome d'azote, préférentiellement CH,
- Q⁻ est un contre ion anionique tel que défini précédemment particulièrement halogénure tel que chlorure ou un alkylsulfate tel que méthylsulfate ou mésytle.

[0295] Particulièrement, les colorants de formule (XVIII) et (XIX) sont choisis parmi le Basic Red 51, Basic Yellow 87 et Basic Orange 31 ou leurs dérivés avec Q⁻ un contre ion anionique tel que défini précédemment, particulièrement halogénure tel que chlorure ou un alkylsulfate tel que méthylsulfate ou mésytle.

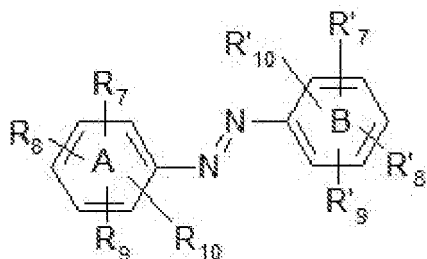
[0296] Les colorants directs peuvent être choisis parmi les colorants directs anioniques. Les colorants directs anioniques de l'invention sont des colorants communément appelés colorants directs « acides » pour leur affinité avec les substances alcalines. Par colorants directs anioniques on entend tout colorant direct comportant dans sa structure au moins un substituant CO₂R ou SO₃R avec R désignant un atome d'hydrogène ou un cation provenant d'un métal ou d'une amine, ou un ion ammonium. Les colorants anioniques peuvent être choisis parmi les colorants directs nitrés acides, les colorants azoïques acides, les colorants aziniques acides, les colorants triarylméthaniques acides, les colorants indoaminiques acides, les colorants anthraquinoniques acides, les indigoïdes et les colorants naturels acides.

[0297] A titre de colorants acides utiles à l'invention on peut citer les colorants de formules (XX), (XX'), (XXI), (XXI'), (XXII), (XXII'), (XXIII), (XXIII'), (XXIV), (XXV),

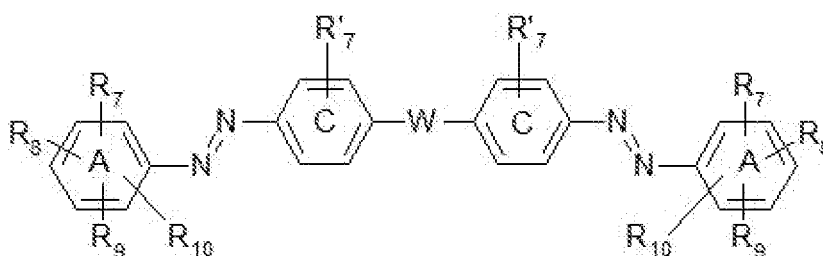
(XXVI) et (XXVII) suivantes :

[0298] a. les colorants azoïques anioniques diaryle de formule (XX) ou (XX') :

[0299] (XX),



[0300] (XX'),



formules (XX) et (XX') 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 ;
 - alkoxy, alkylthio ;
 - hydroxy, mercapto ;
 - nitro, nitroso ;
 - $R^\circ-C(X)-X'-$, $R^\circ-X'-C(X)-$, $R^\circ-X'-C(X)-X''-$ avec R° représentant un atome d'hydrogène, un groupement alkyle ou aryle ; X, X' et X'' , identiques ou différents, représentant un atome d'oxygène, de soufre ou NR avec R représentant un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle ;
 - $(O)_2S(O)-$, $M+$ avec $M+$ représentant un atome d'hydrogène ou un contre-ion cationique ;
 - $(O)CO-$, $M+$ avec $M+$ tel que défini précédemment ;
 - $R''-S(O)_2-$, avec R'' représentant un atome d'hydrogène, un groupement alkyle, un groupement aryle, (di)(alkyl)amino, aryl(alkyl)amino ; préférentiellement un groupement phénylamino ou phényle ;
 - $R'''-S(O)_2-X'-$ avec R''' représentant un groupement alkyle, aryle éventuellement substitué, X' tel que défini précédemment ;
 - (di)(alkyl)amino ;
 - aryl(alkyl)amino éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi i) nitro ; ii) nitroso ; iii) $(O)_2S(O)-$, $M+$ et iv) alkoxy avec $M+$ tel que définis

précédemment ;

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

- cycloalkyle, notamment cyclohexyle ;

- Ar-N=N- avec Ar représentant un groupement aryle éventuellement substitué ; préférentiellement un phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements alkyle, (O)₂S(O)-, M⁺ ou phénylamino ;

- ou alors deux groupements contigus R₇ avec R₈ ou R₈ avec R₉ ou R₉ avec R₁₀ forment ensemble un groupement fusionné benzo A' ; et R'₇ avec R'₈ ou R'₈ avec R'₉ ou R'₉ avec R'₁₀ forment ensemble un groupement fusionné benzo B' ; avec A' et B' éventuellement substitués par un ou plusieurs groupements choisis parmi i) nitro ; ii) nitroso ; iii) (O)₂S(O)-, M⁺ ; iv) hydroxy ; v) mercapto ; vi) (di)(alkyl)amino ; vii)

R^o-C(X)-X'- ; viii) R^o-X'-C(X)- ; ix) R^o-X'-C(X)-X''- ; x) Ar-N=N- et xi) aryl(alkyl)amino éventuellement substitué ; avec M⁺, R^o, 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 cyclohexyle ;

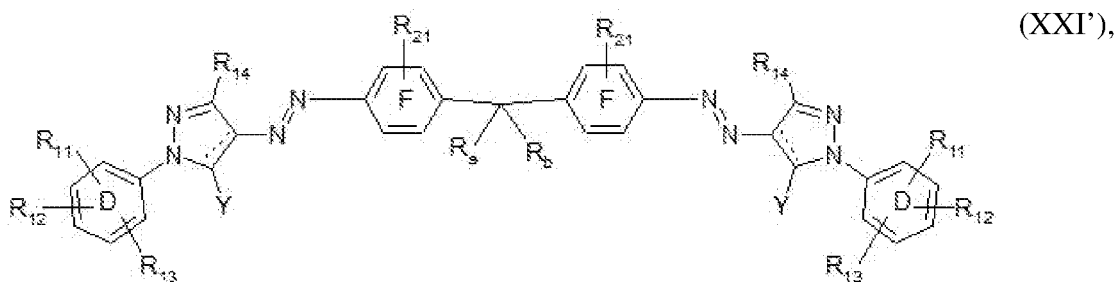
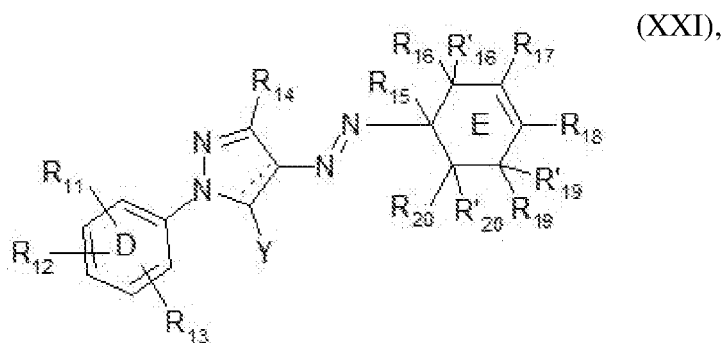
étant entendu que les formules (XX) et (XX') comprennent au moins un radical sulfonate (O)₂S(O)-, M⁺ ou un radical carboxylate (O)CO-, M⁺ sur un des cycles A, A', B, B' ou C ; préférentiellement sulfonate de sodium.

[0301] A titre d'exemple de colorants de formule (XX) 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;

[0302] et à titre d'exemple de colorants de formule (XX') on peut citer : Acid Red 111, Acid Red 134, Acid yellow 38 ;

[0303] b) les colorants azo anioniques pyrrazolone de formule (XXI) et (XXI') :

[0304]



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

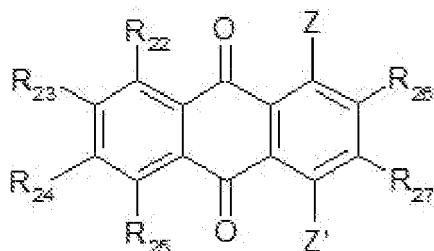
- R_{11} , R_{12} et R_{13} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, d'halogène, un groupement alkyle ou $-(O)_2S(O-)$, $M+$ avec $M+$ tel que défini précédemment ;
- R_{14} représente un atome d'hydrogène, un groupement alkyle ou un groupement $-C(O)O-$, $M+$ avec $M+$ tel que 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 ;
- R_a et R_b identiques ou différents, sont tels que définis précédemment, préférentiellement R_a représente un atome d'hydrogène et R_b représente un groupement aryle ;
- Y représente soit un groupement hydroxy soit un groupement oxo ;

-  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 (XXI) et (XXI') 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 ;

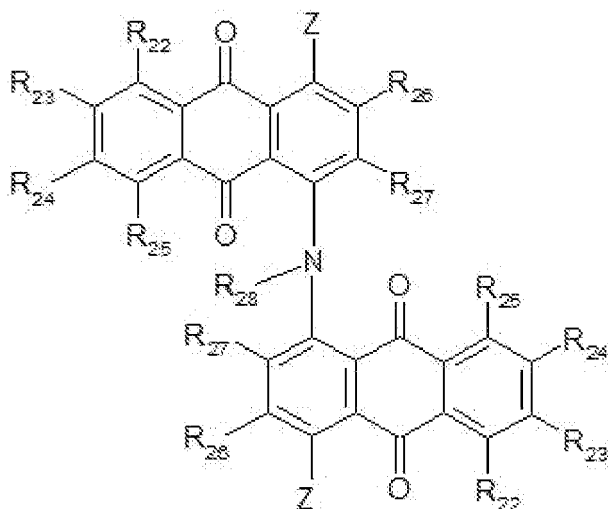
[0305] A titre d'exemple de colorants de formule (XXI) on peut citer : Acid Red 195, Acid Yellow 23, Acid Yellow 27, Acid Yellow 76, et à titre d'exemple de colorants de formule (XXI') on peut citer : Acid Yellow 17 ;

[0306] c) les colorants anthraquinones de formule (XXII) et (XXII') :

(XXII),



(XXII'),



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

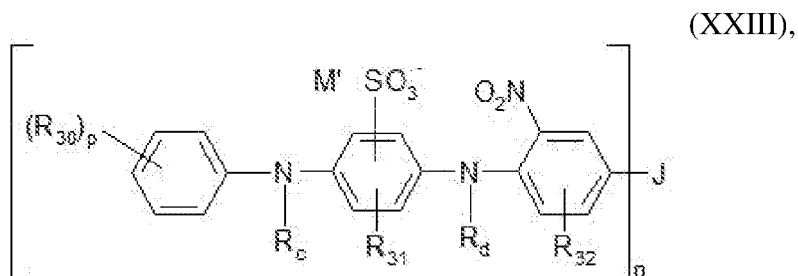
- R₂₂, R₂₃, R₂₄, R₂₅, R₂₆ et R₂₇, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, d'halogène, ou un groupement choisi parmi :

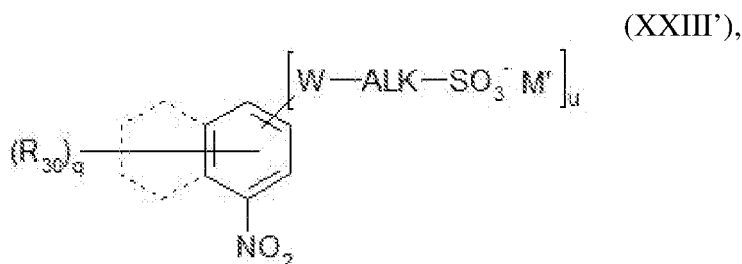
- alkyle ;
- hydroxy, mercapto ;
- alkoxy, alkylthio ;
- aryloxy ou arylthio éventuellement substitué, préférentiellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi alkyle et (O)₂S(O)-, M+ avec M+ tel que défini précédemment ;

- 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) $R^\circ-C(X)-X'^-$, $R^\circ-X'-C(X)-$, $R^\circ-X'-C(X)-X''^-$ avec R° , X, X' et X'' tels que définis précédemment, préférentiellement R° représente un groupement alkyle ;
 - cycloalkyle, notamment cyclohexyle ;
 - 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 (XXII) et (XXII') comprennent au moins un radical sulfonate $(O)_2S(O^-)$ -, M+ ou un radical carboxylate $-C(O)O^-$ -, M+; préférentiellement sulfonate de sodium;

[0307] 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 (XXII') on peut citer : Acid Black 48 ;

[0308] d) les colorants nitrés de formule (XXIII), (XXIII') :





formules (XXIII) et (XXIII') 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 ;
 - $R^{\circ}-C(X)-X'-$, $R^{\circ}-X'-C(X)-$, $R^{\circ}-X'-C(X)-X''-$ avec R° ; X, X' et X'' tels que définis précédemment ;
 - $(O)_2S(O)-$, $M+$ avec $M+$ tel que défini précédemment ;
 - $(O)CO-$, $M+$ avec $M+$ tel que défini précédemment ;
 - (di)(alkyl)amino ;
 - (di)(hydroxyalkyl)amino ;
 - hétérocycloalkyle tel que pipéridino, pipérazino ou morpholino ; particulièrement R_{30} , R_{31} et R_{32} représentent un atome d'hydrogène ;
 - R_c et R_d , 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 $-\text{SO}_2-$;

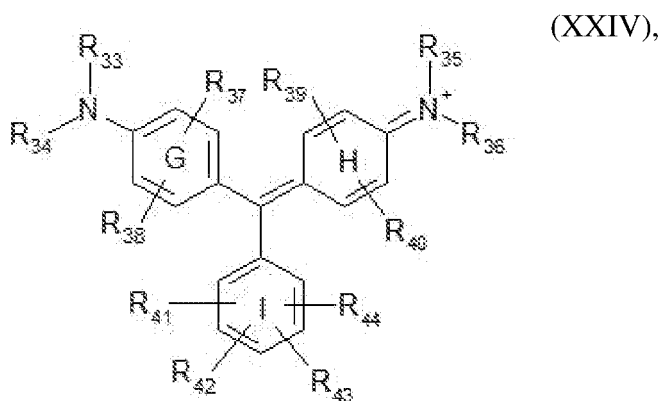
- M' représente un atome d'hydrogène ou un contre-ion cationique ;

-  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 (XXIII) et (XXIII') comprennent au moins un radical sulfonate $(\text{O})_2\text{S}(\text{O})-$, M^+ ou un radical carboxylate $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$, M^+ ; préférentiellement sulfonate de sodium.

[0309] A titre d'exemple de colorants de formule (XXIII) on peut citer : Acid Brown 13 ; Acid Orange 3 ; à titre d'exemple de colorants de formule (XXIII') 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 ;

[0310] e) les colorants triarylméthane de formule (XXIV) :



formule (XXIV) 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 $(\text{O})_m\text{S}(\text{O})-$, 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 :

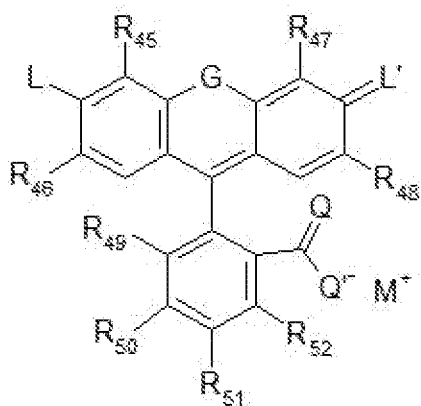
- alkyle ;
- alkoxy, alkylthio ;
- (di)(alkyl)amino ;
- hydroxy, mercapto ;
- nitro, nitroso ;

- $R^{\circ}-C(X)-X'-$, $R^{\circ}-X'-C(X)-$, $R^{\circ}-X'-C(X)-X''-$ avec R° représentant un atome d'hydrogène, un groupement alkyle ou aryle ; X , X' et X'' , identiques ou différents, représentant un atome d'oxygène, de soufre ou NR avec R représentant un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle ;
 - $(O)_2S(O)-$, M+ avec M+ représentant un atome d'hydrogène ou un contre-ion cationique ;
 - $(O)CO-$, M+ avec M+ tel que défini précédemment ;
 - ou alors deux groupements contigus R_{41} avec R_{42} ou R_{42} avec R_{43} ou R_{43} avec R_{44} forment ensemble un groupement fusionné benzo : I' ; avec I' éventuellement substitués par un ou plusieurs groupements choisis parmi i) nitro ; ii) nitroso ; iii) $(O)_2S(O)-$, M+ ; iv) hydroxy ; v) mercapto ; vi) (di)(alkyl)amino ; vii) $R^{\circ}-C(X)-X'-$; viii) $R^{\circ}-X'-C(X)-$; ix) $R^{\circ}-X'-C(X)-X''-$; 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.

[0311] A titre d'exemple de colorants de formule (XXIV) 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.

[0312] f) les colorants dérivés du xanthène de formule (XXV) :

(XXV),



formule (XXV) 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 un groupement phénylamino éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements alkyle ou $(O)mS(O^-)$ -, M^+ avec m et M^+ tels que défini précédemment ;

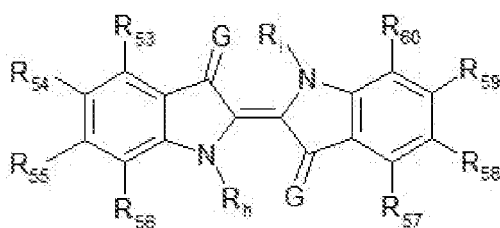
- Q et Q', identiques ou différents, représentent un atome d'oxygène ou de soufre ; particulièrement Q et Q' représentent un atome d'oxygène ;

- M^+ est tel que défini précédemment.

[0313] A titre d'exemple de colorants de formule (XXV) on peut citer : Acid Yellow 73 ; Acid Red 51 ; Acid Red 52, Acid Red 87 ; Acid Red 92 ; Acid Red 95 ; Acid Violet 9 ;

[0314] g) les colorants dérivés d'indole de formule (XXVI) :

(XXVI),



formule (XXVI) 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 ;

- $R^\circ-C(X)-X'^-$, $R^\circ-X'-C(X)-$, $R^\circ-X'-C(X)-X''-$ - avec R° représentant un atome

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

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

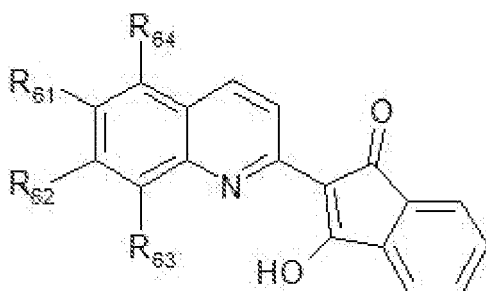
- Ri et Rh, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle ;

étant entendu que la formule (XXVI) comprend au moins un radical sulfonate $(O)_2S(O)^-$, M+ ou un radical carboxylate $-C(O)O^-$, M+; préférentiellement sulfonate de sodium.

[0315] A titre d'exemple de colorants de formule (XXVI) on peut citer : Acid Blue 74 ;

[0316] h) les colorants dérivés de quinoléine de formule (XXVII) :

(XXVII),



formule (XXVII) dans laquelle :

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

- R₆₂, R₆₃, et R₆₄, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement $(O)_2S(O)^-$, M+ avec M+ représentant un atome d'hydrogène ou un contre-ion cationique ;

ou alors R₆₁ avec R₆₂, ou R₆₁ avec R₆₄, forment ensemble un groupement benzo éventuellement substitué par un ou plusieurs groupement $(O)_2S(O)^-$, M+ avec M+ représentant un atome d'hydrogène ou un contre-ion cationique ;

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

[0317] A titre d'exemple de colorants de formule (XXVII) on peut citer : Acid Yellow 2, Acid Yellow 3 et Acid Yellow 5.

[0318] 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.

- [0319] De préférence, les colorants directs sont choisis parmi les colorants directs anioniques.
- [0320] 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 et/ou de la composition D, de préférence le ou les agents colorants sont choisis parmi les pigments.
- [0321] 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 12% en poids par rapport au poids total de la composition C et/ou de la composition D.
- [0322] 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 et/ou de la composition D.
- [0323] De préférence, la composition D comprend au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges.
- [0324] De préférence, la composition C ne comprend pas au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges.

Additifs

- [0325] La composition C et/ou la composition D employée dans le cadre du procédé selon l'invention peut(peuvent) contenir tout adjuvant ou additif habituellement utilisé.
- [0326] 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, des parfums, les tensio-actifs anioniques, cationiques, non ioniques ou amphotères, les protéines, les vitamines, les polymères différents des polymères précédemment décrits, les épaississants différents des polymères précédemment décrits, les conservateurs, les huiles, les cires et leurs mélanges.
- [0327] La composition C et/ou la composition D employée dans le cadre du procédé selon l'invention peut(peuvent) se présenter notamment sous forme de suspension, de dispersion, de gel, d'émulsion, notamment émulsion huile-dans-eau (H/E) ou eau-dans-huile (E/H), ou multiple (E/H/E ou polyol/H/E ou H/E/H), sous forme de crème, de mousse, de stick, de dispersion de vésicules notamment de lipides ioniques ou non, de lotion biphasé ou multiphasé.
- [0328] 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.

Protocole

- [0329] La composition C et la composition D 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.
- [0330] Selon un mode de réalisation préféré, la composition C et la composition D sont appliquées simultanément sur les fibres kératiniques.
- [0331] 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.
- [0332] 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.
- [0333] Plus préférentiellement, la composition D est appliquée sur les cheveux après l'application de la composition C sur les cheveux.
- [0334] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les cheveux sont lavés avant application de la composition C et de la composition D.
- [0335] 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 avant l'application de la composition D sur les cheveux.
- [0336] Plus préférentiellement, une étape de séchage est mise en œuvre après l'application de la composition C sur les cheveux et avant l'application de la composition D sur les cheveux, de préférence, l'étape de séchage est mise en œuvre à l'aide d'un sèche-cheveux, par exemple à une température supérieure ou égale à 30 °C.
- [0337] 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.
- [0338] L'application de la composition C et de la composition D sur les cheveux est généralement mise en œuvre à température ambiante (entre 15 à 25°C).
- [0339] 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.
- [0340] 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.
- [0341] Après l'application de la composition C et de la composition D, les cheveux peuvent être laissés à sécher ou séchés, par exemple à une température supérieure ou égale à 30 °C.
- [0342] 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.

- [0343] 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...
- [0344] De préférence, l'étape d'application de chaleur du procédé de l'invention est mise en œuvre à l'aide d'un sèche-cheveux.
- [0345] 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 sur les cheveux.
- [0346] 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.
- [0347] 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.
- [0348] 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.
- [0349] 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.
- [0350] L'étape (c1) peut être réalisée avant l'étape (c2).
- [0351] 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.
- [0352] 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.
- [0353] Durant le séchage, une action mécanique sur les mèches peut être exercée telle qu'un peignage, un brossage, le passage des doigts.
- [0354] 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.
- [0355] 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.
- [0356] De préférence, l'invention est un procédé de coloration des cheveux comprenant les étapes suivantes :

- a) l'application sur les cheveux d'au moins une composition C comprenant :
- un ou plusieurs composé(s) (poly)carbodiimide tel(s) que décrit(s) précédemment, 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
- [0357] b) l'application sur les cheveux d'au moins une composition D comprenant au moins un élastomère de silicone à fonctions acides carboxyliques 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.
- [0358] De préférence, l'étape d'application de la composition C et/ou de la composition D sur les cheveux est répétée plusieurs fois.
- [0359] 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 C et D pour obtenir une composition E et à appliquer la composition E sur les cheveux, avec :
- la composition C comprenant un ou plusieurs composé(s) (poly)carbodiimide tel(s) que décrit(s) précédemment ;
 - la composition D comprenant au moins un élastomère de silicone à fonctions acides carboxyliques tel que décrit précédemment ,
- la composition C et/ou la composition D comprenant au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges.
- [0360] De préférence, la composition D comprend au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges.
- [0361] De préférence, la composition C ne comprend pas au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges.
- [0362] Selon ce mode de réalisation, les compositions C et D sont mélangées de préférence moins de 15 minutes avant l'application sur les cheveux, plus préférentiellement moins de 10 minutes avant l'application, mieux moins de 5 minutes avant l'application.
- [0363] Le rapport pondéral entre la composition C et la composition D va de préférence 0,1 à 10, préférentiellement de 0,2 à 5, mieux de 0,5 à 2, voire de 0,6 à 1,5. Dans un mode de réalisation particulier, le rapport pondéral entre la composition C et la composition D est égal à 1.

Composition démaquillante :

- [0364] Le procédé selon l'invention peut comprendre une étape d'application sur les fibres kératiniques colorées telles que les cheveux d'une composition démaquillante.
- [0365] De préférence, le procédé selon l'invention comprend une étape d'application d'une composition démaquillante sur les fibres kératiniques après l'application de la composition C et de la composition D.
- [0366] La composition démaquillante peut correspondre à une composition démaquillante classiquement utilisée en cosmétique.
- [0367] De préférence, la composition démaquillante comprend au moins un composé choisi parmi les tensioactifs, les solvants, les corps gras, des acides, des bases et leurs mélanges.
- [0368] Selon un mode de réalisation préféré, la composition démaquillante comprend au moins une huile hydrocarbonée.
- [0369] De préférence, la ou les huiles hydrocarbonées sont choisies parmi les esters de synthèse de formules R_1COOR_2 dans laquelle R_1 représente le reste d'un acide gras comportant de 8 à 29 atomes de carbone, et R_2 représente une chaîne hydrocarbonée, ramifiée ou non, contenant de 3 à 30 atomes de carbone, et leurs mélanges, plus préférentiellement parmi le myristate d'isopropyle, l'isononanoate d'isononyle et/ou leurs mélanges.
- [0370] L'application de la composition C et de la composition D sur les fibres kératiniques telles que les cheveux, est effectuée avant l'application d'une composition démaquillante.
- [0371] L'étape d'application de chaleur sur les fibres kératiniques peut être effectuée après l'application de la composition C et de la composition D et avant l'application de la composition démaquillante sur les fibres kératiniques.
- [0372] L'application de la composition démaquillante peut être effectuée sur des fibres kératiniques colorées sèches ou des fibres kératiniques colorées humides ainsi que sur tous types de fibres.
- [0373] Le procédé de démaquillage est généralement mis en œuvre à température ambiante (entre 15 à 25°C).
- [0374] L'application de la composition démaquillante peut être effectuée immédiatement après l'application de la composition C et de la composition D (i.e. quelques minutes à quelques heures après l'application de la composition de coloration), ou dans les jours ou semaines qui suivent l'application de la composition de coloration.
- [0375] La composition démaquillante peut être appliquée à l'aide de tout support adapté, notamment capable de l'absorber, par exemple un disque démaquillant fibreux, par exemple un tissé ou non tissé, de l'ouate, un film floqué, une éponge, une lingette, ou une brosse d'application de mascara torsadé ou injecté-moulé.
- [0376] La composition démaquillante peut être contenue dans un récipient et prélevée au fur

et à mesure à chaque démaquillage. En variante, la composition démaquillante imprègne le support utilisé pour le démaquillage, le support pouvant être dans ce cas conditionné par exemple dans un emballage étanche.

- [0377] Après l'utilisation de la composition démaquillante, les fibres kératiniques peuvent ne pas être rincées. En variante, elles peuvent l'être. Le rinçage peut s'effectuer par exemple à l'eau courante, sans adjonction d'un savon.

Dispositif à plusieurs compartiments (kit)

- [0378] La présente invention concerne également un dispositif de coloration des cheveux comprenant au moins deux compartiments contenant:

- dans un premier compartiment, une composition C comprenant :
un ou plusieurs composés (poly)carbodiimide tel(s) que décrit(s) précédemment; et
- dans un deuxième compartiment, une composition D comprenant au moins un élastomère de silicone à fonctions acides carboxyliques tel(s) que décrit(s) précédemment ;

la composition C et/ou la composition D comprenant au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges.

- [0379] Selon une variante préférée de l'invention, le dispositif de coloration des cheveux comprenant au moins deux compartiments contenant :

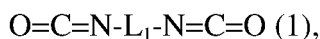
- dans un premier compartiment, une composition C telle que décrite précédemment ;
- dans un deuxième compartiment, une composition D telle que décrite précédemment ; et
- optionnellement, dans un troisième compartiment, une composition démaquillante telle que décrite précédemment.

- [0380] 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.

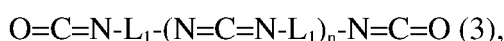
EXEMPLES

- [0381] 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.

- [0382] Plus particulièrement le procédé de préparation des (poly)carbodiimides de l'invention met en œuvre lors d'une première étape un réactif diisocyanate (1) :

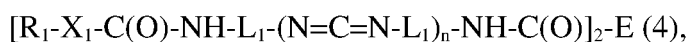


formule (1) dans laquelle L_1 est tel que défini précédemment qui réagit en présence de catalyseur de carboimidation (2) tel que ceux décrits dans US 4,284,730 notamment les catalyseurs phosphorés particulièrement choisis parmi les phospholènes oxydes et phospholènes sulfoxydes, les diaza et oxazaphospholanes, 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) :



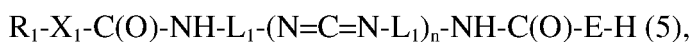
formule (3) dans laquelle L_1 et n sont tels que définis précédemment. Du benzoyl halogène tel que le chlorure de benzoyle peut être ajouté pour désactiver le catalyseur.

- [0383] Pour obtenir des (poly)carbodiimides « symétriques », lors de la deuxième étape du procédé de préparation, le composé (3) réagit avec 1 équivalent molaire (1 éq) de réactif nucléophile $\text{R}_1-\text{X}_1-\text{H}$, puis 0,5 éq. de réactif $\text{H}-\text{E}-\text{H}$ avec R_1 , X_1 et E tels que définis précédemment, pour conduire au composé « symétrique » selon l'invention (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 $\text{H}-\text{E}-\text{H}$, puis 1 éq. de réactif $\text{R}_1-\text{X}_1-\text{H}$.

- [0384] Pour obtenir des (poly)carbodiimides « dissymétriques », lors de la deuxième étape du procédé de préparation, le composé (3) réagit avec 1 équivalent molaire (1 éq) de réactif nucléophile $\text{R}_1-\text{X}_1-\text{H}$ puis 1 éq. de réactif $\text{H}-\text{E}-\text{H}$ avec R_1 , X_1 et E tels que définis précédemment, pour conduire au composé (5) :

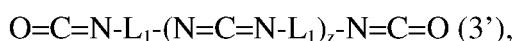


formule (5) dans laquelle R_1 , X_1 , L_1 , n , et E sont tels que définis précédemment.

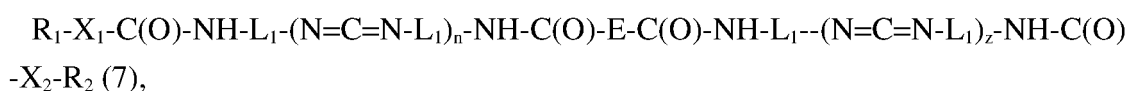
- [0385] Selon une variante pour obtenir le composé (5) à partir de (3) il est possible d'ajouter en premier 1 éq. de réactif $\text{R}_1-\text{X}_1-\text{H}$, puis 0,5 éq. de réactif $\text{H}-\text{E}-\text{H}$.

- [0386] Lors d'une troisième étape le composé (5) réagit avec 1 éq. de composé (6)

$\text{R}_2-\text{X}_2-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{L}_1-(\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{L}_1)_z-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ (6), ledit composé (6) est préparé au préalable à partir de composé (3') :

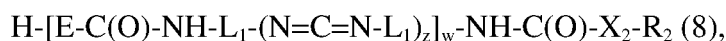


formule (3') dans laquelle L_1 et z sont tels que définis précédemment qui réagit avec 1 éq de réactif nucléophile $\text{R}_2-\text{X}_2-\text{H}$ avec L_1 , R_2 , X_2 , et z tels que définis précédemment, pour conduire au composé dissymétrique (7) :



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

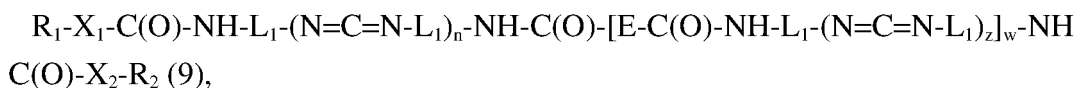
- [0387] Il est également possible de faire réagir 1 équivalent molaire de composé $O=C=N-L_1-(N=C=N-L_1)_z-N=C=O$ (3') avec $1/w$ équivalent molaire de $H-E-H$, puis 1 éq. de réactif nucléophile R_2-X_2-H pour conduire au composé (8) :



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 $w = 1$.

- [0388] 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) :



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

- [0389] 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.

- [0390] **Exemple 1 : Procédé de synthèse du composé (poly)carbodiimide**

- [0391] 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-méthyl-1-phenyl-1H-phosphole 1-oxide ont été introduits sous agitation.

- [0392] 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.

- [0393] Dans le milieu réactionnel sont introduits sous agitation un mélange de 5,3 g de polyethylene glycol monométhyl ether et de 1,2 g de 1,4-butanediol. La température de 120°C est maintenue jusqu'à la disparition totale des fonctions isocyanates suivis par spectroscopie infrarouge à 2200-2300 cm^{-1} , puis refroidi à température ambiante.

- [0394] 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.

Exemple 2

- [0395] La composition C telle que décrite ci-dessous a été préparée : les quantités sont exprimées en g de matière première en l'état/100g, sauf mention contraire. Dans le

tableau 1 ci-dessous, « ma » signifie matière active.

[0396] [Tableaux1]

Composition	C
Polycarbodiimide ⁽¹⁾	24 9.6ma
Hydroxyéthyl acrylate/sodium acryloyl-diméthyl taurate copolymère ⁽²⁾	1 0.9ma
Amodiméthicone (and) Trideceth-5 (and) Trideceth-10 ⁽³⁾	5 0.75ma
Conservateur(s)	qs
Eau	Qsp 100

[0397] (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),

(3) vendu par la société WACKER sous la dénomination BELSIL ADM LOG 1 (à 15% de matière active).

[0398] Les compositions D1 et D2 telles que décrites ci-dessous ont été préparées : les quantités sont exprimées en g de matière première en l'état/100g.

[0399] [Tableaux2]

Compositions	D1	D2
Organopolysiloxane à groupement carboxylique ⁽⁴⁾	-	15,12
Isododecane (and) Hexyl/Succinyl diméthicone cross-polymère ⁽⁵⁾	63 18.9ma	
Nylon-611/Diméthicone copolymère ⁽⁶⁾	2,5	-
Alcool Isopropylique	3	-
Pigment mineral rouge	10	10
Isododecane	qsp 100	qsp 100

[0400] (4) vendu par la société Momentive Performance Materials sous la dénomination Silform INX ,

(5) vendu par la société DOW CORNING sous la dénomination DOWSIL EL-7314 SILICONE ELASTOMER BLEND® (à 30% de matière active dans l'isododécane),

(6) vendu par la société DOW CORNING sous la dénomination DOWSIL 2-8179 GELLANT.

- [0401] La composition C est appliquée sur des mèches de cheveux naturels à 90% blancs, à raison de 0,4g de composition par gramme de mèche. Les mèches de cheveux sont ensuite peignées et séchées au sèche-cheveux.
- [0402] Puis, la composition D1 ou la composition D2 est appliquée sur les mèches de cheveux préalablement traitées par la composition C, à raison de 0,4g de composition par gramme de mèche.
- [0403] Les mèches de cheveux sont ensuite peignées et séchées au sèche-cheveux.
- [0404] Dans un autre procédé comparatif, uniquement la composition D est appliquée sur des mèches de cheveux naturels à 90% blancs, à raison de 0,4g de composition par gramme de mèche. Les mèches de cheveux sont ensuite peignées et séchées au sèche-cheveux.
- [0405] Les mèches de cheveux sont ensuite laissées à température et humidité ambiantes pendant 24h.
- [0406] Les différents procédés sont résumés dans le tableau suivant :
- [0407] [Tableaux3]

Procédé	1 (invention)	2 (comparatif)	3 (comparatif)
Application de la composition C	Oui	Oui	Non
Application de la composition D	D1	D2	D1

- [0408] Ainsi, les mèches de cheveux traitées par les compositions C puis D1 sont traitées par le procédé 1 selon l'invention.
- [0409] Les mèches de cheveux traitées par les compositions C puis D2 ou D1 uniquement sont traitées par les procédés 2 et 3 comparatifs.
- [0410] 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 :

- [0411] 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.
- [0412] 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.

[0413] Les mèches de cheveux sont ensuite placées dans un verre de montre et laissées reposer pendant 1 minute.

[0414] 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.

[0415] Une fois que les épreuves de plusieurs shampoings sont effectuées, les mèches de cheveux sont peignées et séchées au sèche-cheveux.

Résultats

[0416] 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).

[0417] 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.

[0418] 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.

[0419] 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.

[0420] [Tableaux4]

Procédés	Nombre de shampoings	L^*	a^*	b^*	ΔE
1 (Invention)	0	37,2	25,9	19,8	-
	5	58,9	12,7	18,7	25,4
2 (comparatif)	0	34,4	27,5	21,9	-
	5	61,2	5,8	16,1	35,0
3 (comparatif)	0	36,1	24,6	18,7	-
	5	63,4	7,3	18,2	32,3

[0421] Les mèches de cheveux traitées avec le procédé 1 selon l'invention et lavées avec cinq shampoings présentent des valeurs de ΔE plus faibles que celles des mèches de cheveux traitées avec les procédés 2 et 3 comparatifs, respectivement.

[0422] Ainsi, le gainage coloré obtenu avec les procédés selon l'invention présente une

rémanence améliorée aux shampoings.

Revendications

[Revendication 1]

Procédé de coloration des cheveux comprenant les étapes suivantes :

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

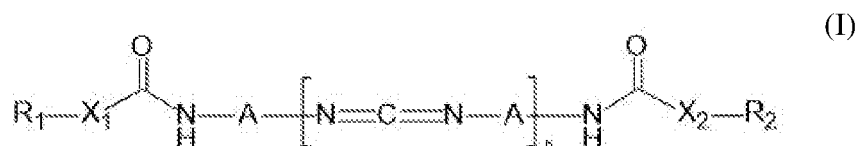
- un ou plusieurs composés (poly)carbodiimide ; et

b) l'application sur les cheveux d'au moins une composition D comprenant au moins un élastomère de silicone à fonctions acides carboxyliques ;

la composition C et/ou la composition D comprenant 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 :



dans laquelle :

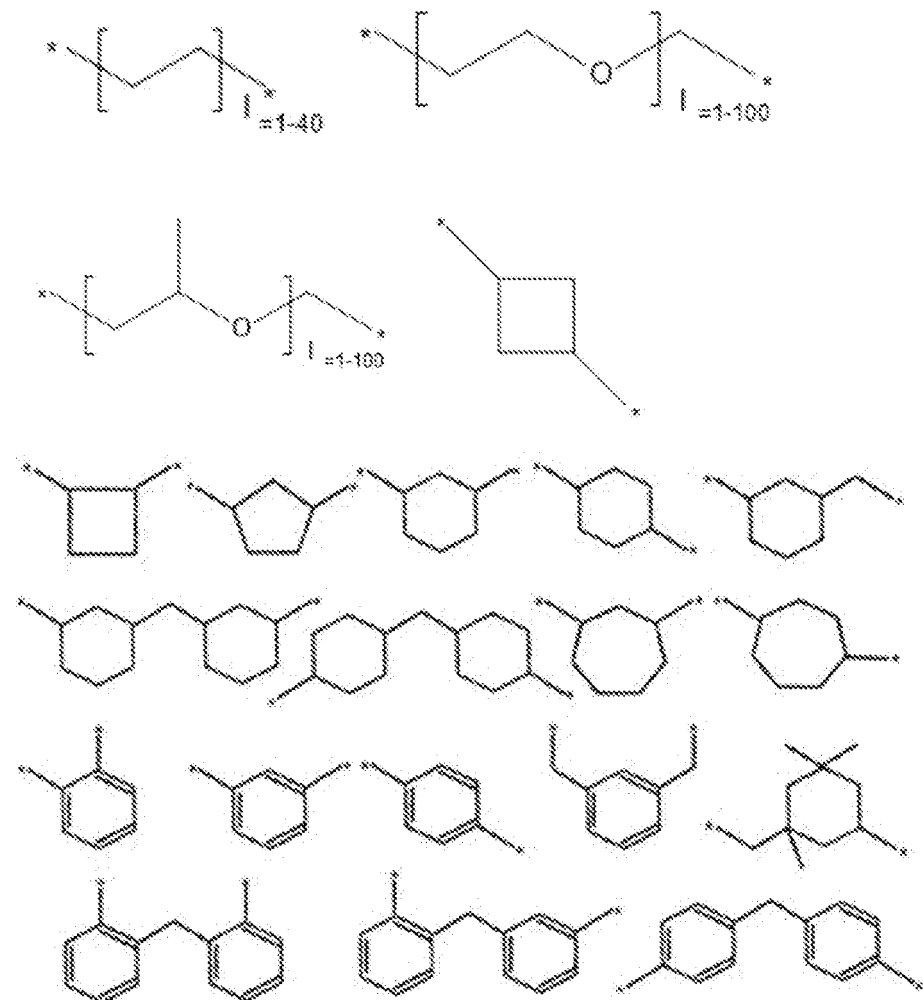
- X₁ et X₂ représentent, indépendamment, un atome d'oxygène O, un atome de soufre S ou un groupement NH ;

- R₁ et R₂ 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 alkoxy-silyle, hydroxy-silyle, acétoxy-silyle, vinyl-silyle, acrylalkylsilyle, méthacrylalkylsilyle, crotonylalkylsilyle, carboxyanhydridoalkylsilyle, carboxyalkylsilyle, hydroxyalkylsilyle, aldéhydoalkylsilyle, mercaptoalkylsilyle, norbornénylsilyle, acylpentadiénylalkylsilyle, 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 alkoxy-silyle, hydroxy-silyle, acétoxy-silyle, vinyl-silyle, acrylalkylsilyle, méthacrylalkylsilyle, crotonylalkylsilyle, carboxyanhydridoalkylsilyle, carboxyalkylsilyle, hydroxyalkylsilyle, aldéhydoalkylsilyle, mercaptoalkylsilyle, norbornénylsilyle, acylpentadiénylalkylsilyle, maléimidoalkylsilyle, sul-

phenylalkylsilyl, (méth)acrylalkyle, crotonylalkyle, alkylépoxyde tels que propylépoxyde ou butylépoxyde, et azacyclopropane ;

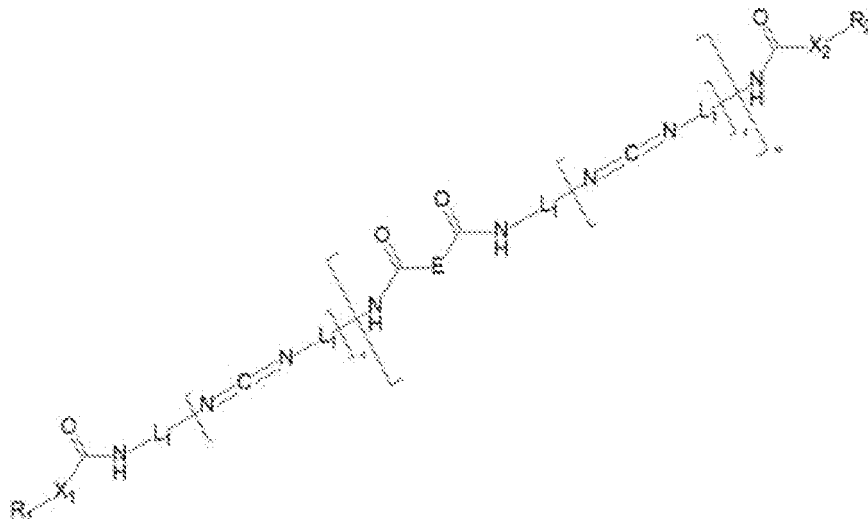
- n désigne un nombre entier allant de 1 à 1000 ; et

- 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 ;
- 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.

[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 C₁-C₁₈, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges ;

- lorsque R₅ n'est pas une liaison covalente, R₅ est choisi parmi un radical arylène en C₆-C₁₄, un radical cycloalkylène en C₃-C₁₂, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C₁-C₁₈, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges ; et

- R₆ est choisi parmi un radical arylène en C₆-C₁₄, un radical cycloalkylène en C₃-C₁₂, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C₁-C₁₈, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges.

[Revendication 6]

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

- X₁ et X₂ représentent indépendamment un atome d'oxygène ;

- R₁ et R₂, représentent indépendamment le composé de formule (VI) suivante :



dans laquelle R₁₃ représente un groupe alkyle en C₁-C₄ ou un phényle, de préférence un groupe alkyle en C₁-C₄, plus préférentiellement un méthyle, R₁₄ représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyl en C₁ - C₄, de préférence un atome d'hydrogène et q désigne un nombre entier allant de 4 à 30 ;

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

- L₁ est un radical cycloalkylène en C₃-C₁₅ tel que cyclopentylène, cycloheptylène, cyclohexylène et le 4,4-dicyclohexylène méthane, et

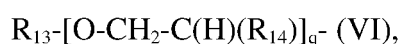
- E représente un groupement -O-R₃-O- dans lequel R₃ est choisi parmi un radical arylène en C₆-C₁₄, un radical cycloalkylène en C₃-C₁₂, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C₁-C₁₈, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges.

[Revendication 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 :

- X₁ et X₂ représentent indépendamment un atome d'oxygène ;

- R₁ et R₂, représentent indépendamment le composé de formule (VI) suivante :



dans laquelle R₁₃ représente un groupe alkyle en C₁-C₄ 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 ;

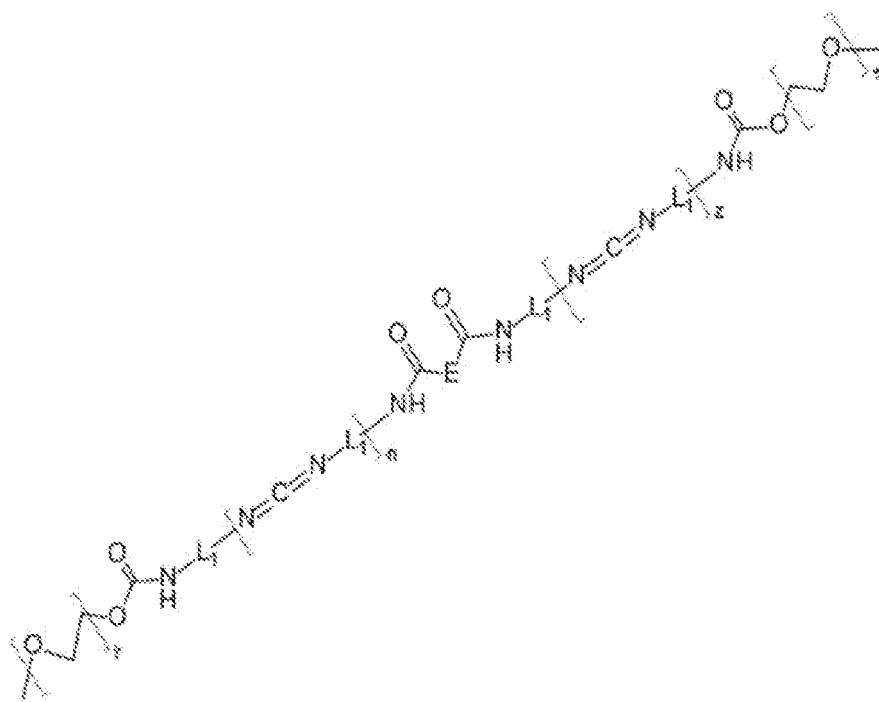
- n et z désignent un nombre entier allant de 2 à 20, avec $n+z$ allant de 4 à 10, et w est égal à 1 ;

- L_1 est un radical cycloalkylène en C_3 - C_{15} tel que 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 2 à 20, avec $n+z$ allant de 4 à 10, E représente un groupement- $-O-R_3-O-$ dans lequel R_3 représente un radical alkylène linéaire ou ramifié en C_1 - C_{18} tel que méthylène, propylène, butylène éthylène, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s),

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

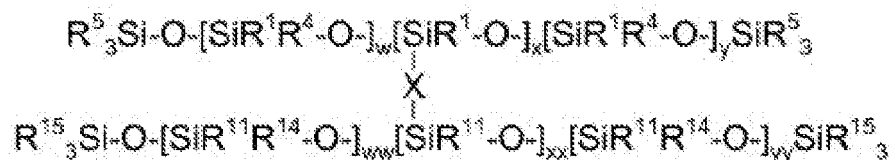
[Revendication 9]

Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la quantité totale du ou des composé(s)

(poly)carbodiimide va de 0,01 à 40% en poids, de préférence de 0,5 à 30% en poids, plus préférentiellement de 1 à 20% en poids, encore plus préférentiellement de 2 à 15% en poids, mieux de 3 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition C.

[Revendication 10]

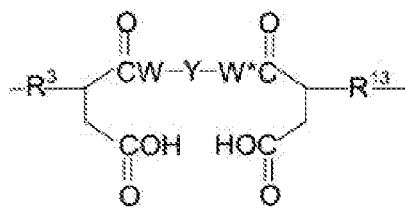
Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'élastomère de silicone à fonctions acides carboxyliques est choisi parmi ceux répondant à la formule (XIII) suivante :



(XIII)

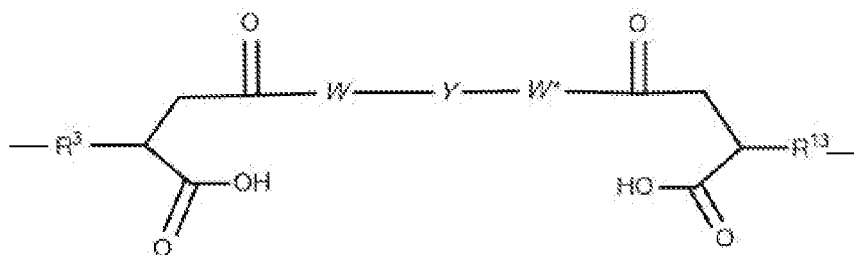
dans laquelle :

-le radical X répond à la formule (i) suivante :



(i).

ou la formule(i') suivante :



(i')

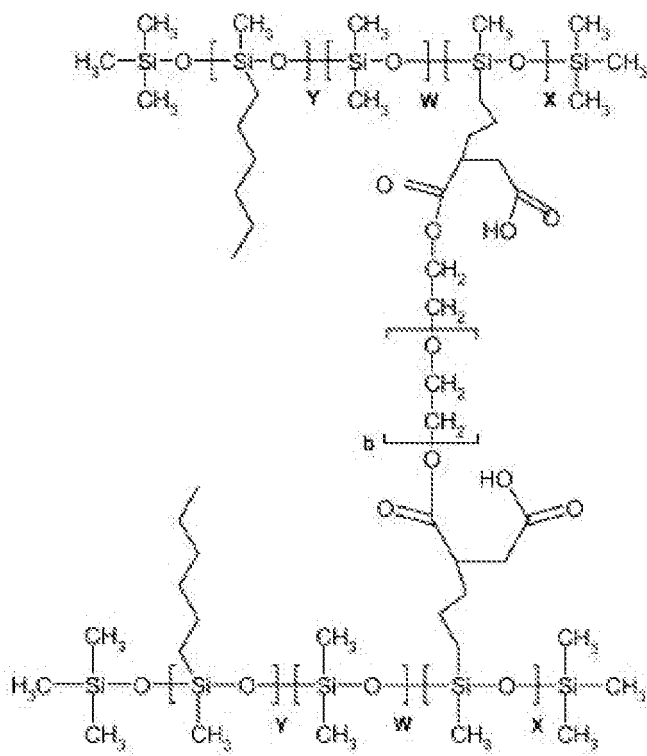
dans laquelle :

- W et W*, désignent indépendamment un atome d'oxygène (O) ou un groupement N-R où chaque radical R désigne indépendamment un atome d'hydrogène (H) ou un radical R¹ ;
- Y est un groupe divalent ;

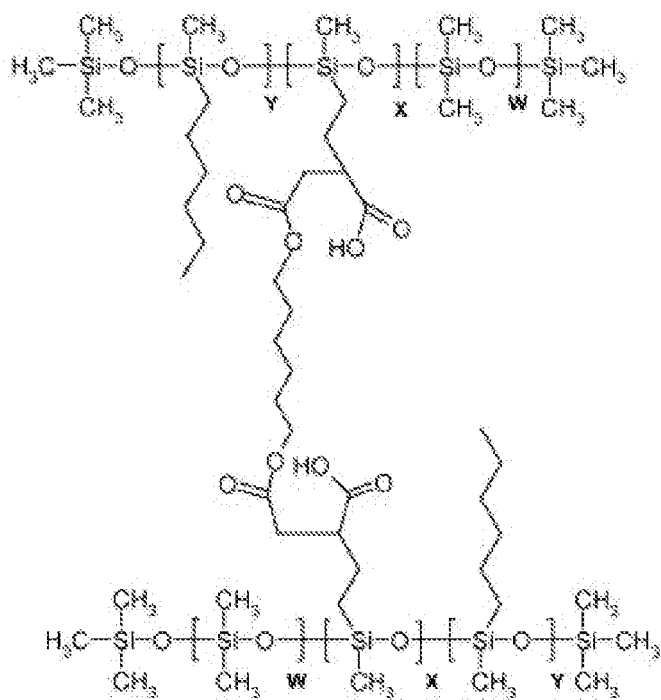
- R^1 , R^{11} , R^4 , R^{14} , R^5 et R^{15} désignent indépendamment un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, cyclique ou acyclique, substitué ou non ;
 - R^3 and R^{13} désigne indépendamment un groupe divalent ;
 - w et ww sont indépendamment des nombres entiers allant de 0 à 1000.
 - x et xx sont indépendamment des nombres entiers allant de 1 à 100 ;
 - y et yy sont indépendamment des nombres entiers allant de 0 à 1000 ;
- de préférence, w et y ne sont pas simultanément égaux à 0 et ww et yy ne sont pas simultanément égaux à 0.

[Revendication 11]

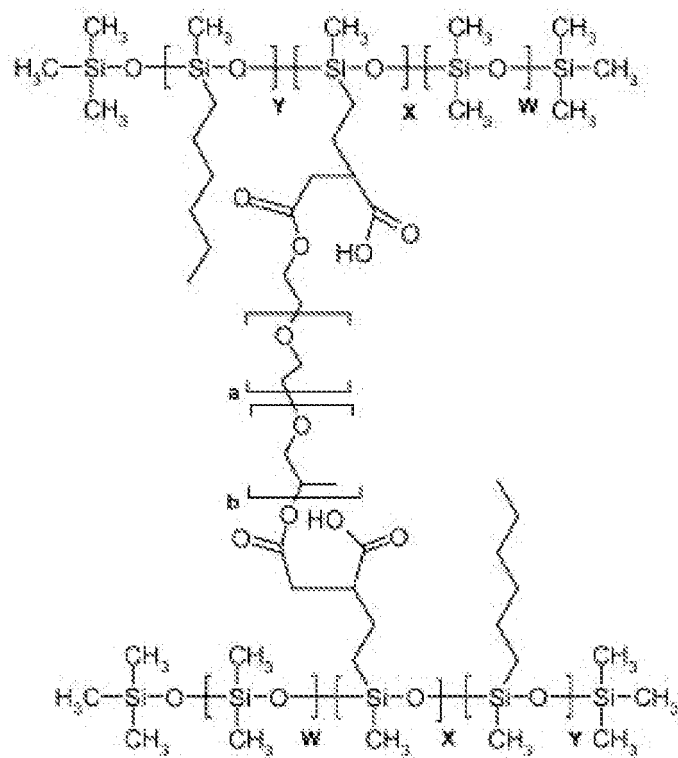
Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'élastomère de silicone de formule (XIII) est choisi parmi les composés 1 à 12 suivants :



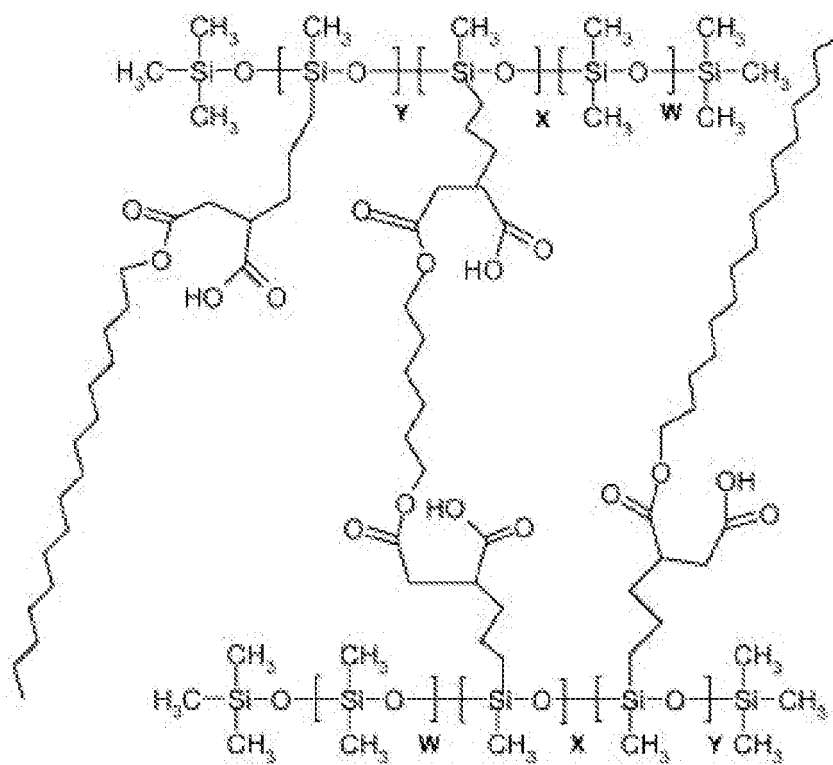
(composé 1)



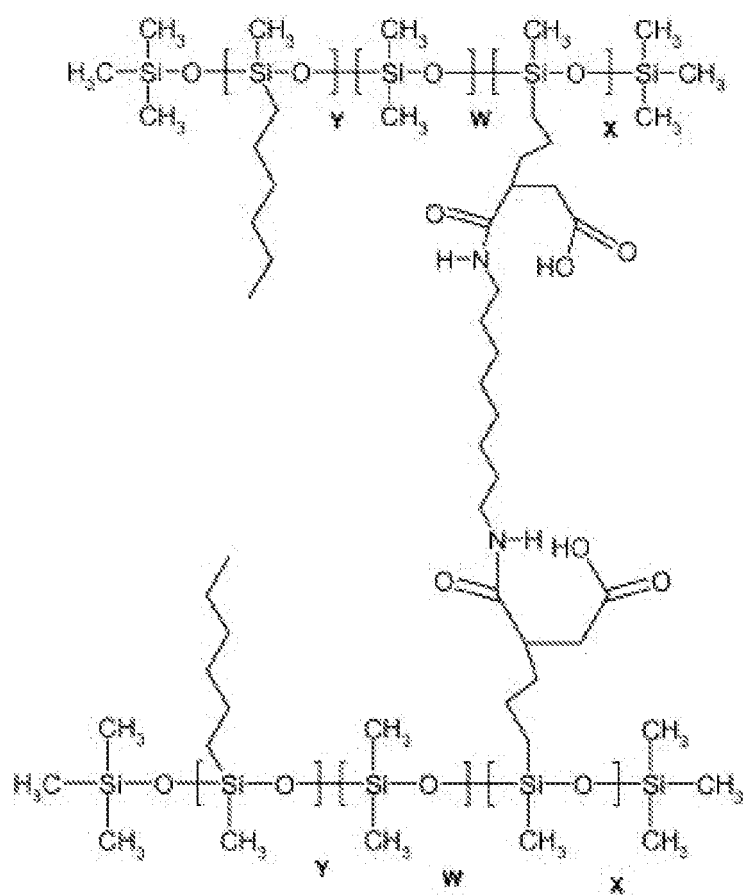
(composé 2)



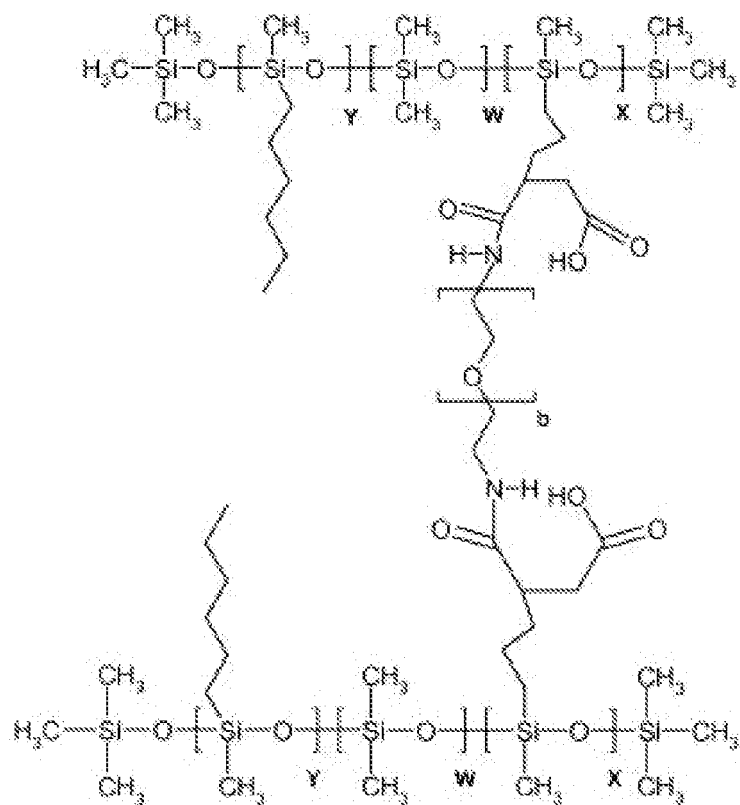
(composé 3)



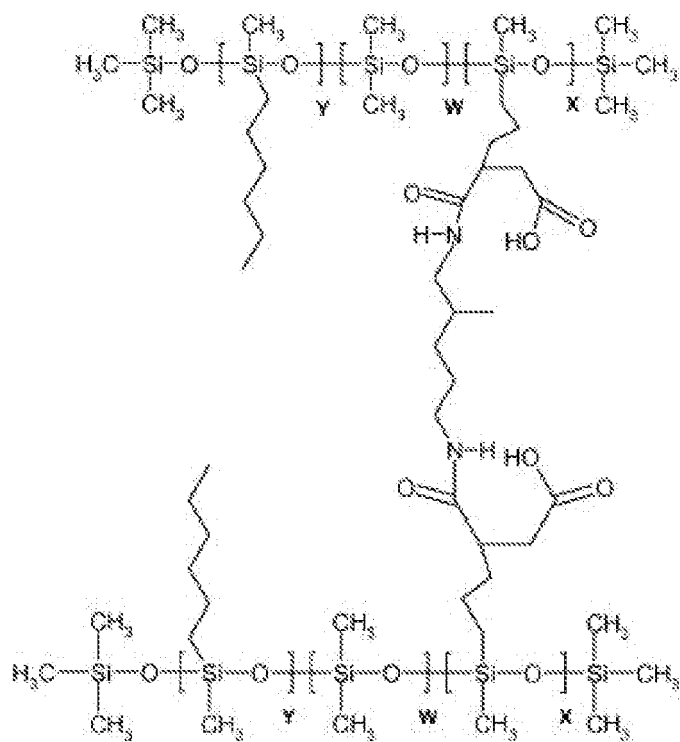
(composé 4)



(composé 5)

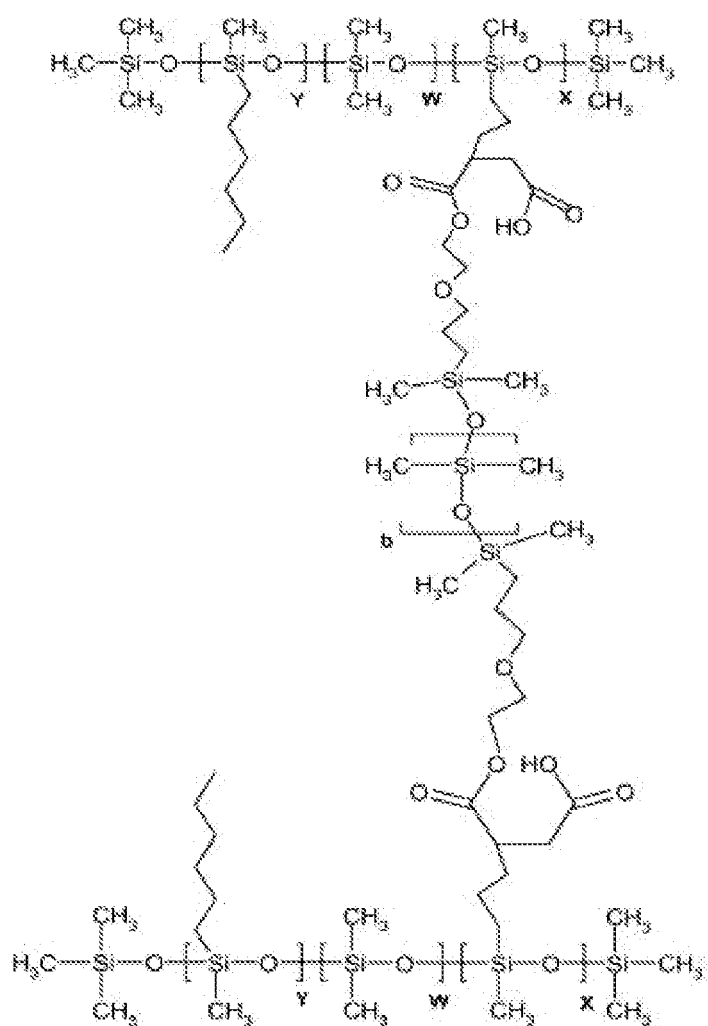


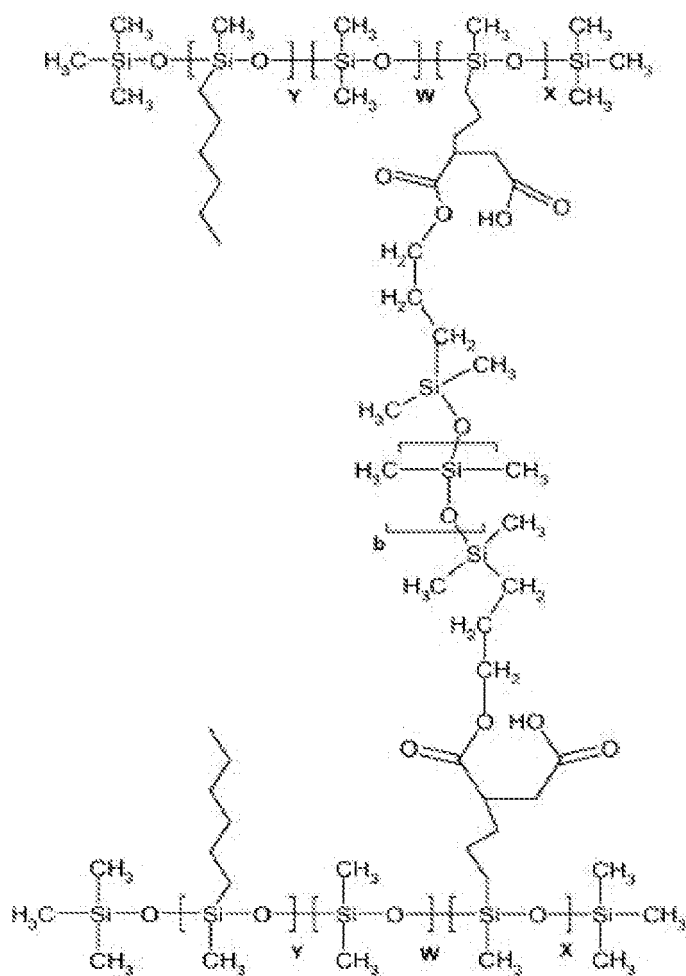
(composé 6)



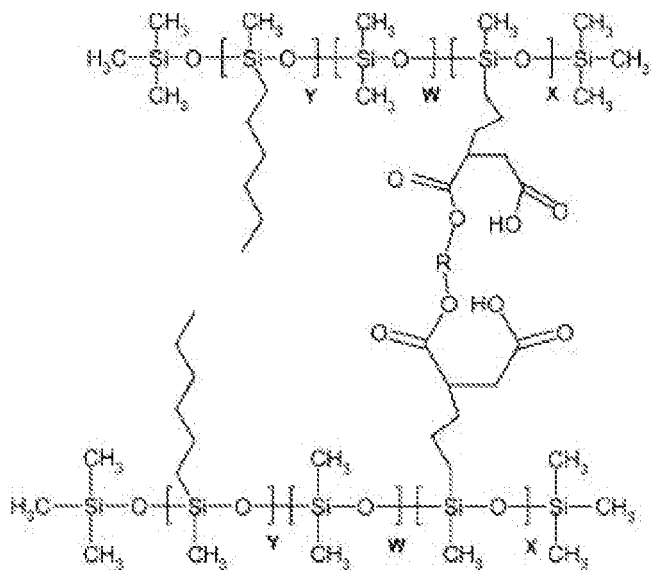
(composé 7)

(composé 8)

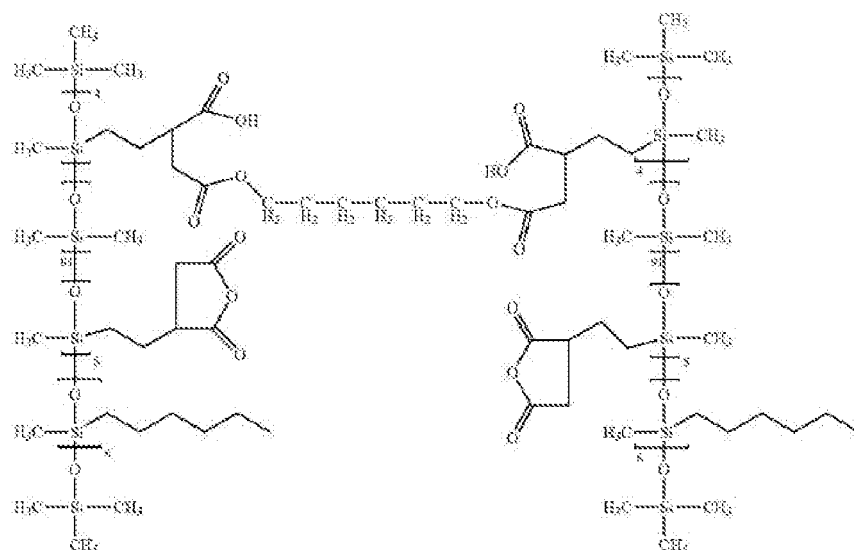




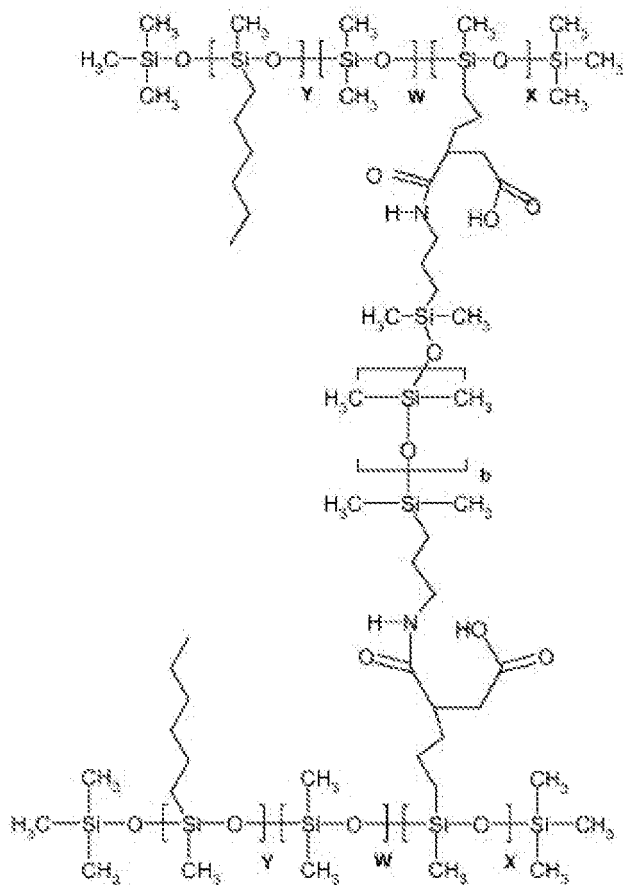
(composé 9)



(composé 10)



(composé 11)



(composé 12)

- [Revendication 12] Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'élastomère de silicone à fonctions acides carboxyliques est le composé 11.
- [Revendication 13] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'élastomère de silicone à fonctions acides car-

boxyliques est en dispersion dans au moins une huile et sous forme de gel; de préférence choisie parmi les huiles hydrocarbonées volatiles, les huiles hydrocarbonées non volatiles, et leurs mélanges, de préférence l'isododécane.

- [Revendication 14] Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que la dispersion huileuse d'élastomère de silicone à fonctions acides carboxyliques comprend de 10 à 40% en poids en matière active d'élastomère de silicone, et plus préférentiellement de 20 à 35% en poids en matière active d'élastomère de silicone par rapport au poids total de la dispersion huileuse.
- [Revendication 15] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'élastomère de silicone à fonctions acides carboxyliques est présent en une teneur allant de 0,1 à 40 % en poids, de préférence de 1 à 35% en poids, plus préférentiellement de 5 à 30% en poids, mieux de 10% à 25% en poids par rapport au poids de la composition D.
- [Revendication 16] Dispositif de coloration des cheveux comprenant au moins deux compartiments contenant:
- dans un premier compartiment, une composition C comprenant : un ou plusieurs composés (poly)carbodiimide tel(s) que définie selon l'une quelconque des revendications 2 à 9; et
 - dans un deuxième compartiment, une composition D comprenant au moins un élastomère de silicone à fonctions acides carboxyliques tel(s) que définie selon l'une quelconque des revendications 10 à 15 ;
- la composition C et/ou la composition D comprenant au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges.

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 901121
FR 2113386

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 2017/117522 A1 (OREAL [FR]; GOGINENI ADITI [US] ET AL.) 6 juillet 2017 (2017-07-06)	1-7, 9-11, 15	A61K8/40 A61K8/42 A61K8/88
Y	* revendications 1, 17, 20 * * pages 126-131; exemple D1 * * alinéas [0356] - [0375] * -----	1-16	A61K8/89 A61K8/84 A61Q5/10
Y	Dow: , 1 janvier 2021 (2021-01-01), pages 1-2, XP055926757, Extrait de l'Internet: URL:https://www.dow.com/content/dam/dcc/do cuments/en-us/formulation/27/27-29/27-2998 -01-mascara-cpf-4425.pdf [extrait le 2022-05-31] * le document en entier * -----	1-16	
Y	Marchioretto S: "The power of Silicones in Cosmetic Applications: The Science behind the Performance", Söfw Journal, 1 décembre 2021 (2021-12-01), pages 1-7, XP055926779, Extrait de l'Internet: URL:https://www.sofw.com/en/component/jdow nloads/send/23-personal-care-en/1074-sofw- 2112-en-02-07 [extrait le 2022-05-31] * figures 3-5 * * page 5 * -----	1-16	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) A61K A61Q
Y	JP 2013 133445 A (NIPPON PAINT CO LTD) 8 juillet 2013 (2013-07-08) * Production examples 5-7 * * exemple 11 * -----	1-16	
----- -/-			
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
27 juin 2022		Grenouillat, N	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 901121
FR 2113386

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 2017/189314 A1 (ELSEN-WAHRER ANDREA MICHELLE [US] ET AL) 6 juillet 2017 (2017-07-06) * revendications 1-4, 11, 12, 21, 31, 34-37 * -----	1-7, 9-11, 15, 16	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
27 juin 2022		Grenouillat, N	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2113386 FA 901121**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
 Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **27-06-2022**
 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2017117522 A1	06-07-2017	AUCUN	
JP 2013133445 A	08-07-2013	JP 5908276 B2	26-04-2016
		JP 2013133445 A	08-07-2013
US 2017189314 A1	06-07-2017	CN 108883313 A	23-11-2018
		EP 3397347 A1	07-11-2018
		US 2017189314 A1	06-07-2017