

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
COURBEVOIE

①① N° de publication : **3 129 596**

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

②① N° d'enregistrement national : **21 12821**

⑤① Int Cl<sup>8</sup> : **A 61 K 8/81 (2022.01)**, A 61 K 8/89, 8/31, 8/28, 8/29, 8/46, 8/73, 8/26, 8/20, 8/34, A 61 Q 5/06, 5/12

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 01.12.21.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la demande : 02.06.23 Bulletin 23/22.

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

⑥② Références à d'autres documents nationaux apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : L'OREAL SA — FR.

⑦② Inventeur(s) : CHARRIER Alexandra et GREAVES Andrew.

⑦③ Titulaire(s) : L'OREAL SA.

⑦④ Mandataire(s) :

⑤④ Procédé de coloration des fibres kératiniques mettant en œuvre un composé portant une fonction chimique réactive, un alcoxysilane, un agent colorant et éventuellement un composé choisi parmi les sels métalliques, les composés de métal appartenant au groupe des terres rares et les alcoxydes métalliques.

⑤⑦ La présente invention concerne un procédé de coloration des fibres kératiniques particulier comprenant notamment l'application sur les fibres kératiniques d'au moins un composé portant au moins une fonction réactive, au moins un alcoxysilane, au moins un agent colorant et éventuellement au moins un composé choisi parmi les sels métalliques et/ou les composés de métal appartenant au groupe des terres rares et/ou les alcoxydes métalliques.

FR 3 129 596 - A1



## Description

### Titre de l'invention : Procédé de coloration des fibres kératiniques

#### Domaine technique de l'invention

[0001] La présente invention concerne un procédé de coloration des fibres kératiniques particulier comprenant notamment l'application sur les fibres kératiniques d'au moins un composé portant au moins une fonction réactive, au moins un alcoxysilane, au moins un agent colorant et éventuellement au moins un composé choisi parmi les sels métalliques et/ou les composés de métal appartenant au groupe des terres rares et/ou les alcoxydes métalliques.

#### Contexte de l'invention

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

[0003] Dans le domaine de la coloration des fibres kératiniques, il est déjà connu de colorer des fibres kératiniques par différentes techniques à partir de colorants directs pour des colorations non permanentes ou de précurseurs de colorants pour des colorations permanentes.

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

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

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

[0007] Il est aussi connu de teindre les fibres kératiniques de façon permanente par la coloration d'oxydation. Cette technique de coloration consiste à appliquer sur les fibres kératiniques une composition contenant des précurseurs de colorant tels que des bases d'oxydation et des coupleurs. Ces précurseurs sous l'action d'un agent oxydant vont former dans le cheveu une ou plusieurs espèces colorées.

[0008] La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des

coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs et les colorations qui en résultent sont en général permanentes, puissantes, et résistantes aux agents extérieurs, notamment à la lumière, aux intempéries, aux lavages, à la transpiration et aux frottements.

- [0009] Pour être visibles sur cheveux foncés, ces deux techniques de coloration nécessitent une décoloration préalable ou simultanée des fibres kératiniques. Cette étape de décoloration mise en œuvre avec un agent oxydant tel que le peroxyde d'hydrogène ou des persels peut altérer les propriétés cosmétiques des cheveux, ceux-ci ont alors tendance à devenir rêches, plus difficilement démêlables et plus fragiles.
- [0010] Une autre méthode de coloration consiste à utiliser des pigments. En effet, l'utilisation de pigment à la surface des fibres kératiniques permet en général d'obtenir des colorations visibles sur cheveux foncés puisque le pigment en surface masque la couleur naturelle de la fibre. L'utilisation de pigment pour colorer des fibres kératiniques est par exemple décrite dans la demande de brevet FR 2 741 530, qui préconise l'utilisation pour la coloration temporaire des fibres kératiniques d'une composition comprenant au moins une dispersion de particules de polymère filmogène comportant au moins une fonction acide et au moins un pigment dispersé dans la phase continue de ladite dispersion.
- [0011] Les colorations obtenues par ce mode de coloration présentent l'inconvénient de s'éliminer facilement au shampoing.
- [0012] Il est par ailleurs connu de la demande de brevet FR 2 907 678 d'effectuer des gainages colorés des cheveux à partir d'une composition comprenant un copolymère bloc polysiloxane / polyurée et un pigment. Cependant, avec une telle composition, les gainages obtenus ne sont pas toujours très homogènes et l'individualisation des cheveux n'est pas toujours très bonne.
- [0013] Il est également connu de la demande de brevet FR 3 087 123 de mettre en œuvre un procédé de coloration des fibres kératiniques en au moins deux étapes comprenant dans un premier temps l'application sur lesdites fibres d'une dispersion huileuse comprenant i) des particules de copolymères d'acrylates d'alkyle et acryliques d'anhydrides, ii) des agents stabilisants, iii) une ou plusieurs huiles hydrocarbonées et; puis dans un deuxième temps l'application sur lesdites fibres d'une composition comprenant iv) un ou plusieurs composés aminés, étant entendu que le procédé de l'invention met en œuvre v) un ou plusieurs colorant(s) et/ou pigment(s) qui peu(ven)t se trouver dans la dispersion huileuse et/ou dans la composition comprenant le ou les composés aminés, et/ou dans une autre composition. Ce procédé permet notamment d'obtenir une coloration rémanente aux shampoings.
- [0014] Cependant, les inventeurs se sont rendus compte que le protocole de shampoing pouvait varier d'un utilisateur à l'autre, notamment en ce qui concerne la durée du

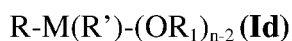
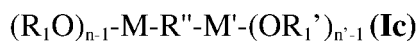
temps de pose du shampooing, un temps de pose plus long pouvant être à l'origine d'une moins bonne tenue de la coloration au shampooing. Par ailleurs, la sélectivité de la coloration obtenue par ce procédé peut parfois être importante, c'est-à-dire que des écarts de coloration parfois importants peuvent être observés tout au long d'une même fibre kératinique qui comporte en général des zones différemment sensibilisées de sa racine à la pointe.

- [0015] Il existe donc un réel besoin de mettre au point un procédé de coloration des fibres kératiniques qui permet d'obtenir une coloration satisfaisante et ayant une meilleure rémanence aux shampooings, la rémanence étant indépendante du protocole de shampooing suivi par l'utilisateur et étant notamment observée pour des durées de temps de pose du shampooing importantes, i.e. d'au moins une minute. Un tel procédé devra également permettre d'obtenir une coloration avec une faible sélectivité, c'est-à-dire des écarts de coloration faibles observés tout au long d'une même fibre kératinique qui comporte en général des zones différemment sensibilisées de sa racine à la pointe.
- [0016] Enfin, un tel procédé ne devra pas entraîner de dégradation des fibres kératiniques et permettre de conserver des fibres kératiniques parfaitement individualisées.
- [0017] La demanderesse a découvert de manière surprenante que tout ou partie de ces objectifs peuvent être atteints par le procédé selon la présente invention.

### **Résumé de l'invention**

- [0018] Selon un premier aspect, la présente invention a pour objet un procédé de coloration des fibres kératiniques comprenant les étapes i) à iii) et éventuellement l'étape iv) suivantes :
- [0019] i) application sur les fibres kératiniques d'au moins un composé **A** portant au moins un fonction chimique réactive **A** ; et
- ii) application sur les fibres kératiniques d'au moins un composé **B** choisi parmi les alcoxysilanes, le ou les composé(s) **B** étant différent(s) du ou des composé(s) **A** ; et
- iii) application sur les fibres kératiniques d'un ou plusieurs agent(s) colorant(s) choisi(s) parmi les colorants directs, les colorants d'oxydation, les pigments et leurs mélanges ; et
- iv) application sur les fibres kératiniques d'un ou plusieurs composé(s) **D** choisi(s) parmi :
- α) les sels métalliques choisis parmi les sels de métaux alcalins, les sels de métaux alcalino-terreux tels que les sels de magnésium, les sels de métaux de transition, les sels de métaux de post transition tels que les sels d'aluminium ou d'étain, les sels de metalloïdes tels que les sels de bore, leurs hydrates et leurs mélanges ; et/ou
- β) les composés de métal appartenant au groupe des terres rares ; et/ou

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



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

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

- **n** et **n'** représentent respectivement les valences des atomes représentés par **M** et **M'** ;

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

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

- **R''** représente -O-, -NR<sub>2</sub>-, -S- ou un groupe divalent hydrocarboné, linéaire, cyclique ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 2 à 20 atomes de carbone, éventuellement interrompu par 1 à 20 hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P notamment O ou N, avec **R<sub>2</sub>** représentant un groupe hydrocarboné, linéaire, cyclique ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 2 à 20 atomes de carbone ;

étant entendu que :

- lorsque l'étape iv) est présente, les étapes i) à iv) sont mises en œuvre séparément ou au moins deux des étapes i) à iv) sont mises en œuvre simultanément ; et

- lorsque l'étape iv) est absente, au moins deux des étapes i) à iii) sont mises en œuvre séparément et le ou les composé(s) **B** sont répartis dans au moins deux compositions distinctes qui sont appliquées séparément sur les fibres kératiniques.

[0020] Selon un deuxième aspect, la présente invention a pour objet une composition **(C1)**

comprenant :

- un ou plusieurs composé(s) **A** tels que définis précédemment ; et
- un ou plusieurs composé(s) **B** tels que définis précédemment ; et
- un ou plusieurs agent(s) colorant(s) tels que définis précédemment ; et
- un ou plusieurs composé(s) **D** tels que définis précédemment ; et
- éventuellement un ou plusieurs composé(s) **E** choisi(s) parmi :
  - a) les composés aminés choisis parmi les composés polyaminés ayant au moins deux groupes amine primaire et/ou amine secondaire; et/ou
  - b) les composés hydroxylés organiques ou inorganiques, polymériques ou non, de préférence organiques ou siliconés, choisis parmi les composés polyhydroxylés ayant au moins deux groupes hydroxyles; et/ou
  - c) les composés thiolés, organiques ou inorganiques, polymériques ou non, de préférence organiques ou siliconés, choisis parmi les composés polythiolés ayant au moins deux groupes thiols,

[0021] de préférence parmi a) les composés aminés choisis parmi les composés polyaminés ayant au moins deux groupes amine primaire et/ou amine secondaire.

### **Description détaillée de l'invention**

[0022] Au sens de la présente invention, et à moins qu'une indication différente ne soit donnée :

[0023] ▪ par "fibres kératiniques" on entend les fibres d'origine humaine ou animale telles que les cheveux, les poils, les cils, les sourcils, la laine, l'angora, le cachemire ou la fourrure. Selon la présente invention, les fibres kératiniques sont de préférence les fibres kératiniques humaines, plus préférentiellement les cheveux ;

[0024] ▪ par "fonction chimique réactive" on entend une fonction chimique susceptible de former une liaison covalente avec une autre fonction chimique, identique ou différente, par réaction chimique, la réaction chimique étant spontanée ou nécessitant une activation par la température, le pH, un co-réactif ou un catalyseur chimique ou biochimique, comme une enzyme ;

[0025] ▪ par "alcoxysilane" on entend un composé silane substitué par au moins un groupe alcoxy ;

[0026] ▪ par "groupe alkyle" on entend un groupe hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, plus préférentiellement en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, encore plus préférentiellement en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, n-butyle et t-butyle ;

[0027] ▪ par "groupe alcoxy" on entend un groupe alkyle-oxy avec alkyle tel que défini précédemment, de préférence alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> tel que méthoxy, éthoxy, isopropyloxy, butoxy ;

[0028] ▪ l'expression "éventuellement substitué" attribuée au groupe alkyle sous-entend que

ledit groupe alkyle peut être substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi les groupes i) hydroxy, ii) alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, iii) acylamino, iv) amino éventuellement substitué par un ou deux groupes alkyle, identiques ou différents, en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, lesdits radicaux alkyles pouvant former avec l'atome d'azote qui les portent un hétérocycle comprenant de 5 à 7 chaînons, comprenant éventuellement un autre hétéroatome différent ou non de l'azote ;

- [0029]   ▪ lorsque le groupement alcoxy est éventuellement substitué, cela sous-entend que le groupe alkyle est éventuellement substitué tel que défini supra ;
- [0030]   ▪ par "groupe alkylène" on entend un groupe hydrocarboné saturé divalent, linéaire ou ramifié, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, plus préférentiellement en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, encore plus préférentiellement en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> tel que méthylène, éthylène, ou propylène ;
- [0031]   ▪ par "groupe cycloalkyle" on entend un groupe hydrocarboné cyclique saturé comprenant de 1 à 3 cycles, de préférence 2 cycles, et comprenant de 3 à 40 atomes de carbone, de préférence de 3 à 13 atomes de carbone, plus préférentiellement de 5 à 10 atomes de carbone, tel que cyclopentyle, cyclohexyle, cycloheptyle, norbornyle, ou isobornyle le groupe cycloalkyle pouvant être substitué par un ou plusieurs groupes (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle tel que méthyle, de préférence le groupe cycloalkyle est un groupe isobornyle.
- [0032]   ▪ par "groupe cyclique" on entend un groupe hydrocarboné cyclique, saturé ou insaturé, aromatique ou non aromatique, comprenant de 1 à 3 cycles, de préférence 1 cycle, et comprenant de 3 à 10 atomes de carbone tel que cyclohexyle ou phényle;
- [0033]   ▪ par "groupe hétérocyclique" on entend un groupe hydrocarboné cyclique, saturé ou insaturé, aromatique ou non aromatique, comprenant de 1 à 3 cycles, de préférence 1 cycle, et comprenant de 3 à 10 atomes de carbone, et de 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi O, S, et N tel que morpholinyle, pipérazinyle, pipéridinyle, furyle, pyridinyle, indolyle ;
- [0034]   ▪ par "groupe aryle" on entend un groupe cyclique insaturé aromatique, comprenant de 6 à 30 atomes de carbone, de préférence de 6 à 12 atomes de carbone, mono ou bicyclique, fusionné ou non, de préférence le groupe aryle comprend 1 cycle et à 6 atomes de carbone tel que phényle ;
- [0035]   ▪ par "groupe aryloxy" on entend un groupe aryle-oxy i.e. aryl-O- avec aryle tel que défini précédemment, de préférence phénoxy;
- [0036]   ▪ par "groupe aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxy" on entend un groupe aryl-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle-O-, de préférence benzoxy ;
- [0037]   ▪ par "groupe hétéroaryle" on entend un groupe mono ou polycyclique, condensé ou non, comprenant de 5 à 22 chaînons, de 1 à 6 hétéroatomes choisis parmi l'atome d'azote, d'oxygène, de soufre et de sélénium, et dont au moins un cycle est aromatique ; préférentiellement un groupe hétéroaryle est choisis parmi acridinyle,

benzimidazolyle, benzobistriazolyle, benzopyrazolyle, benzopyridazinyle, benzoquinolyle, benzothiazolyle, benzotriazolyle, benzoxazolyle, pyridinyle, tétrazolyle, dihydrothiazolyle, imidazopyridinyle, imidazolyle, indolyle, isoquinolyle, naphthoimidazolyle, naphthooxazolyle, naphthopyrazolyle, oxadiazolyle, oxazolyle, oxazolopyridyle, phénazinyle, phénooxazolyle, pyrazinyle, pyrazolyle, pyrilyle, pyrazoyl-triazyle, pyridyle, pyridinoimidazolyle, pyrrolyle, quinolyle, tétrazolyle, thiadiazolyle, thiazolyle, thiazolopyridinyle, thiazoylimidazolyle, thiopyrylyle, triazolyle, xanthylyle ;

[0038]    ▪ les groupes "aryle" ou "hétéroaryle" ou la partie aryle ou hétéroaryle d'un groupe peuvent être substitués par au moins un substituant porté par un atome de carbone, choisi parmi :

- un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi les groupes hydroxy, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, (poly)-hydroxyalkoxy en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, acylamino, amino substitué par deux groupes alkyle, identiques ou différents, en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, éventuellement porteurs d'au moins un groupe hydroxy ou, les deux groupes pouvant former avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle comprenant de 5 à 7 chaînons, de préférence de 5 ou 6 chaînons, saturé ou insaturé, éventuellement substitué comprenant éventuellement un autre hétéroatome identique ou différent de l'azote ;

- un atome d'halogène;

- un groupe alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> ;

- un groupe hétérocycloalkyle à 5 ou 6 chaînons ;

- un groupe acylamino (-NR-COR') dans lequel le groupe R est un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> et le groupe R' est un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> ;

un groupe carbamoyle ((R)<sub>2</sub>N-CO-) dans lequel les groupes R, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; un groupe alkylsulfonylamino (R'SO<sub>2</sub>-NR-) dans lequel le groupe R représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> et le groupe R' représente un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un groupe phényle ; un groupe aminosulfonyle ((R)<sub>2</sub>N-SO<sub>2</sub>-) dans lequel les groupes R, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;

- un groupe carboxylique sous forme acide ou salifiée (de préférence avec un métal alcalin ou un ammonium, substitué ou non) ;

- un groupe cyano ;

- un groupe polyhalogénoalkyle, préférentiellement le trifluorométhyle ;

[0039]    ▪ la partie cyclique ou hétérocyclique d'un groupe non aromatique peut être substituée par au moins un substituant choisi parmi les groupes :

- alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;

- alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;

- alkylcarbonylamino (RCO-NR'-) dans lequel le radical R' est un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> et le groupe R est un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>;
- alkylcarbonyloxy (RCO-O-) dans lequel le radical R est un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, groupe amino éventuellement substitué par un ou deux groupes alkyle identiques ou différents en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, lesdits groupes alkyle pouvant former avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle comprenant de 5 à 7 chaînons, saturé ou insaturé éventuellement substitué comprenant éventuellement au moins un autre hétéroatome différent ou non de l'azote ;
- alcoycarbonyle (RG-CO-) dans lequel le groupe R est un groupe alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, G est un atome d'oxygène, ou un groupe amino éventuellement substitué par un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> lui-même, ledit groupe alkyle pouvant former avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle comprenant de 5 à 7 chaînons, saturé ou insaturé éventuellement substitué comprenant éventuellement au moins un autre hétéroatome différent ou non de l'azote ;

[0040]   ▪ un groupe cyclique, hétérocyclique, ou une partie non aromatique d'un groupe aryle ou hétéroaryle, peut également renfermer un ou plusieurs groupements oxo ;

[0041]   ▪ une chaîne hydrocarbonée est insaturée lorsqu'elle comporte une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples de préférence une ou plusieurs double liaisons.

[0042]   Sauf indication contraire, lorsque des composés sont mentionnés dans la présente demande, on entend également leurs isomères optiques, leurs isomères géométriques, leurs tautomères, leurs sels ou leurs solvates, seuls ou en mélange.

[0043]   Les expressions "au moins un(e)" et "un(e) ou plusieurs" sont synonymes et peuvent être utilisées de manière interchangeable.

### **Procédé de coloration des fibres kératiniques**

[0044]   Selon un premier aspect, la présente invention a pour objet un procédé de coloration des fibres kératiniques tel que défini précédemment.

[0045]   Les étapes i) à iii) ou i) à iv) peuvent être mises en œuvre dans l'ordre i) à iii) ou i) à iv) ou dans n'importe quel ordre.

[0046]   Le procédé peut comprendre en outre une ou plusieurs étapes supplémentaires, par exemple entre les étapes i) à iii) ou i) à iv).

[0047]   Lorsque l'étape iv) est présente et l'ensemble des étapes i) à iv) sont mises en œuvre simultanément, le procédé comprend l'application sur les fibres kératiniques d'une composition unique comprenant le ou les composé(s) **A**, le ou les composé(s) **B**, le ou les agent(s) colorant(s) et le ou les composé(s) **D**.

[0048]   Lorsque l'étape iv) est présente et au moins deux des étapes i) à iv) sont mises en œuvre simultanément, le procédé peut comprendre l'application sur les fibres kératiniques d'au moins deux compositions distinctes dans lesquelles le ou les composé(s)

**A**, le ou les composé(s) **B**, le ou les agent(s) colorant(s) et le ou les composé(s) **D** sont répartis.

[0049] Selon un mode de réalisation préféré, l'étape iv) est présente.

[0050] La demanderesse a constaté, de façon surprenante que le procédé selon l'invention permettait notamment d'obtenir sur les fibres kératiniques des gainages colorés ayant une coloration visible sur tous types de fibres, notamment sur les cheveux foncés, la coloration étant rémanente aux shampooings indépendamment du protocole de shampooing suivi par l'utilisateur, la rémanence étant notamment observée pour des durées de temps de pose du shampooing importantes, i.e. d'au moins une minute. De plus, le procédé permet en particulier d'obtenir un dépôt lisse et homogène et les fibres kératiniques restent parfaitement individualisées, pouvaient être coiffées sans problème. Enfin, la coloration obtenue par le procédé selon l'invention est caractérisée par une faible sélectivité.

[0051] On entend par "fibres kératiniques individualisées", des fibres kératiniques, notamment des cheveux qui après application des compositions et séchage ne sont pas collées (ou sont toutes séparées les unes des autres) entre elles et ne forment donc pas des amas de fibres, le gainage étant formé autour de pratiquement chaque fibre.

#### **Composé(s) A**

[0052] Le procédé selon l'invention comprend l'étape i) d'application sur les fibres kératiniques d'un ou plusieurs composé(s) **A** portant au moins une fonction chimique réactive **A**.

[0053] Lorsque le ou les composé(s) **A** porte(nt) plusieurs fonctions chimiques réactives **A**, les fonctions chimiques réactives **A** peuvent être identiques ou différentes.

[0054] Le ou les composé(s) **A** peu(ven)t comprendre des fonctions chimiques réactives autres que la ou les fonctions chimiques réactives **A**.

[0055] Selon un mode de réalisation préféré, la ou les fonctions chimiques réactives **A** sont choisies parmi les fonctions suivantes :

- époxyde ;
- vinyle et vinyle activée, en particulier, acrylonitrile, esters acrylique et méthacrylique, acide et esters crotonique, acide et esters cinnamique, styrène et dérivés, butadiène, éthers de vinyle, vinylcétone, esters maléiques, vinyl sulfones, maléimides ;
- anhydride, chlorure d'acide et esters d'acide carboxylique ;
- aldéhydes, acétals, hémi-acétals, amins, hémi amins ;
- isocyanate ;
- thiocyanate ;
- cétones dont les alpha-hydroxycétones, alpha-halocétones ;
- lactones, thiolactones ;
- imines ;

- imides ;
- N-hydroxysuccinimide esters ;
- imidates ;
- thiosulfate ;
- oxazine et oxazoline ;
- oxazinium et oxazolinium ;
- halogénures d'alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>30</sub> ou d'aryle ou d'aralkyle en C<sub>6</sub> à C<sub>30</sub> notamment iodures, chlorures, bromures ;
- halogénures de cycle insaturé, carboné ou hétérocycle ;
- halogénures de sulfonyle de formule RSO<sub>2</sub>X, dans laquelle X= Cl ou F et R est un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>30</sub> ;
- carbonates cycliques ;
- diazonium ;
- carbodiimide ;
- et leurs mélanges.

[0056] Selon un mode de réalisation plus préféré, la ou les fonctions chimiques réactives **A** sont choisies parmi les fonctions anhydride, chlorure d'acide, esters d'acide carboxylique, époxyde, et leurs mélanges, de préférence parmi les fonctions anhydride, chlorure d'acide, esters d'acide carboxylique, et leurs mélanges.

[0057] Selon un mode de réalisation plus préféré, la ou les fonctions chimiques réactives **A** sont des fonctions anhydride.

[0058] De préférence, le ou les composés **A** sont des polymères.

[0059] Le ou les polymères peuvent être synthétiques ou naturels.

[0060] Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, le ou les polymères sont des polymères contenant le motif anhydride maléique.

[0061] **Composé(s) B**

[0062] Le procédé selon l'invention comprend l'étape ii) d'application sur les fibres kératiniques d'un ou plusieurs composé(s) **B** choisis parmi les alcoxysilanes, le ou les composé(s) **B** étant différent(s) du ou des composé(s) **A**.

[0063] De préférence, le ou les composé(s) **B** sont choisis parmi les alcoxysilanes de formule **(III)** suivante, leurs oligomères et leurs mélanges :



dans laquelle :

- **R<sup>1</sup>** représente indépendamment un groupe alcoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone ou un groupe hydrocarboné en C<sub>1</sub> à C<sub>26</sub>, notamment en C<sub>1</sub> à C<sub>20</sub>, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, cyclique ou acyclique, le groupe hydrocarboné pouvant être substitué par au moins un groupe choisi parmi : hydroxy (–OH) ; thiol (–SH) ; isocyanate (–NCO) ; alcoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone ; cycloalkyle ayant de 3

à 40 atomes de carbone; aryle ayant de 6 à 30 atomes de carbone ; (alkyl)amino (–NHR) dans lequel **R** représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone ; cycloalkylamino ayant de 3 à 40 atomes de carbone, tel que cyclohexylamino ; ureido (–NR<sup>3</sup>(CO)N(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>) dans lequel **R<sup>3</sup>**, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 16 atomes de carbone, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone ;

**R<sup>1</sup>** pouvant être interrompu par au moins un hétéroatome ou groupe choisi parmi O, S, carbonyle (CO) ou NR' avec **R'** représentant un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>, de préférence en C<sub>1</sub> à C<sub>5</sub> tel que C<sub>2</sub> ou C<sub>3</sub>, le groupe hydrocarboné étant éventuellement substitué par un groupe hydroxy (–OH) ou un groupe –SiRzRtRu avec **Rz** représentant un groupe alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone notamment un groupe méthyl, ou un groupe alcoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, notamment un groupe éthoxy, ou un groupe hydroxy, **Rt** et **Ru** représentant indépendamment un groupe hydroxy ou groupe alcoxy ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, notamment un groupe éthoxy ; étant entendu qu'au moins un des **Rz**, **Rt**, **Ru** représente un groupe alcoxy ;

▪ **R<sup>2</sup>** représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, plus préférentiellement de 1 à 3 atomes de carbone ;

▪ **x** désigne un nombre entier allant de 1 à 3 ;

étant entendu qu'au moins un des **R<sup>2</sup>** représente un groupe alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, plus préférentiellement de 1 à 3 atomes de carbone.

[0064] Par "oligomère", on entend le ou les composés comportant au moins 2 atomes de silicium obtenus par oligomérisation ou polymérisation des composés de formule (III).

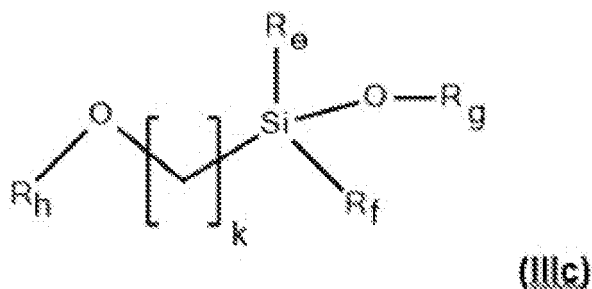
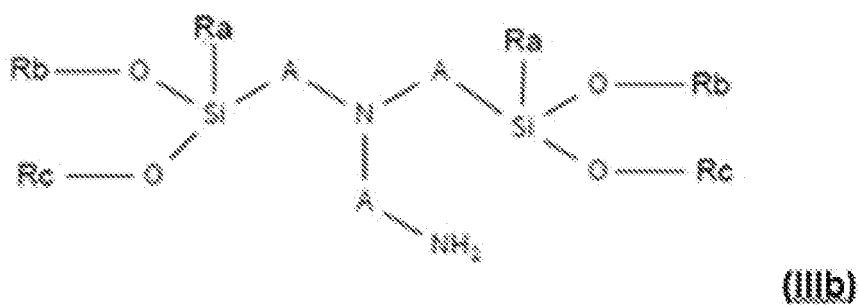
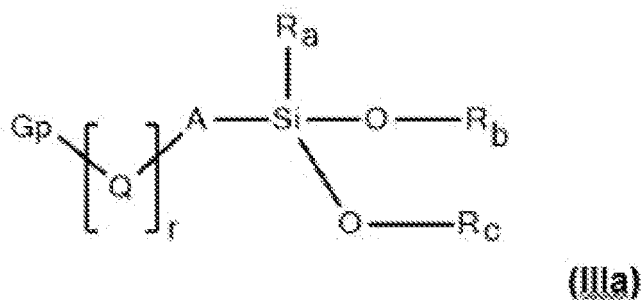
[0065] De préférence, **R<sup>1</sup>** représente un groupe alcoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence un groupe éthoxy ou un groupe hydrocarboné saturé en C<sub>1</sub> à C<sub>22</sub>, de préférence en C<sub>1</sub> à C<sub>20</sub>, linéaire ou ramifié, de préférence linéaire, le groupe hydrocarboné pouvant être substitué par au moins un groupe choisi parmi : hydroxy (–OH) ; thiol (–SH) ; isocyanate (–NCO) ; (alkyl)amino (–NHR) dans lequel **R** représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone ; cycloalkylamino ayant de 3 à 13 atomes de carbone, de préférence de 5 à 10 atomes de carbone tel que cyclohexylamino ; ureido (–NR<sup>3</sup>(CO)N(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>) dans lequel **R<sup>3</sup>**, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 16 atomes de carbone, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone.

[0066] Plus préférentiellement,  $R^1$  représente un groupe hydrocarboné linéaire saturé en  $C_1$  à  $C_{10}$  substitué par au moins un groupe amino ( $-NH_2$ ).

[0067] Plus préférentiellement,  $R^1$  représente un radical hydrocarboné linéaire saturé en  $C_1$  à  $C_6$ , substitué par au moins un groupe amino ( $-NH_2$ ).

[0068] De préférence,  $R^2$  représente un groupe alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, plus préférentiellement, de 1 à 3 atomes de carbone, notamment un groupe éthyle.

[0069] Avantagement, le ou les composé(s) **B** sont choisis parmi les alcoxysilanes de formules **(IIIa)**, **(IIIb)** et/ou **(IIIc)** suivantes, leurs oligomères et leurs mélanges :



Formules **(IIIa)** et **(IIIb)** dans lesquelles :

▪  $R_a$  représente :

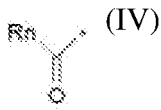
- un groupe alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone, plus préférentiellement de 1 à 4 atomes de carbone et encore plus préférentiellement de 1 à 2 atomes de carbone, notamment un groupe méthyl, le groupe alkyle étant éventuellement substitué par un groupe aryle ayant de 6 à 12 atomes de carbone ;  
ou

- un groupe alcoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone et plus préférentiellement de 1 à 2 atomes de carbone, notamment un groupe éthoxy ; ou
- un groupe aryle ayant de 6 à 12 atomes de carbone ;
- **R<sub>b</sub>** et **R<sub>c</sub>**, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone et plus préférentiellement de 1 à 6 atomes de carbone, notamment un groupe éthyle, étant entendu que si **R<sub>a</sub>** ne représente pas un groupe alcoxy, alors **R<sub>b</sub>** et **R<sub>c</sub>** ne peuvent représenter simultanément un atome d'hydrogène ;
- **A** représente un groupe alkylène ayant de 1 à 10 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, pouvant être interrompu par au moins un hétéroatome ou groupe choisi parmi O, S, carbonyle (CO) ou NH, de préférence NH ;
- **Q** représente un groupement carbonyle (CO) ;
- **G<sub>p</sub>** représente un groupe choisi parmi : thiol (-SH) ; isocyanate (-NCO) ; cycloalkyle ayant de 3 à 20 atomes de carbone ; aryle ayant de 6 à 12 atomes de carbone ; (alkyl)amino (-NHR<sub>d</sub>) dans lequel **R<sub>d</sub>** représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 16 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, plus préférentiellement de 1 à 4 atomes de carbone ; cycloalkylamino ayant de 3 à 13 atomes de carbone, de préférence de 5 à 10 atomes de carbone tel que cyclohexylamino ; ureido (-NR<sub>e</sub>(CO)N(R<sub>e</sub>)<sub>2</sub>) dans lequel **R<sub>e</sub>**, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 16 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, plus préférentiellement de 1 à 4 atomes de carbone ;
- **r** désigne un nombre entier allant de 0 à 1 ;

Formule (IIIc) dans laquelle :

- **R<sub>e</sub>** et **R<sub>f</sub>**, identiques ou différents, représentent :
  - un groupe alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone, plus préférentiellement de 1 à 4 atomes de carbone et encore plus préférentiellement de 1 à 2 atomes de carbone, notamment un groupe méthyl, ledit groupe alkyle étant éventuellement substitué par un groupe aryle ; ou
  - un groupe alcoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone et plus préférentiellement de 1 à 2 atomes de carbone ; ou
  - un groupe aryle ayant de 6 à 12 atomes de carbone ;
- **R<sub>g</sub>** représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, plus préférentiellement de 1 à 4 atomes de carbone, notamment un groupe éthyle ou méthyle, étant entendu que si aucun des **R<sub>e</sub>** et **R<sub>f</sub>** ne représente un groupe alcoxy, alors **R<sub>g</sub>** ne peut représenter un atome d'hydrogène ;

▪  $R_h$  représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone ou un groupe de formule (IV) suivante :



dans laquelle  $R_n$  représente un groupe alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence un groupe méthyle ;

▪  $k$  désigne un nombre entier allant de 0 à 5, de préférence allant de 0 à 3.

[0070] Parmi les alcoxysilanes de formule (IIIa), leurs oligomères et leurs mélanges, on peut notamment citer le (3-aminopropyl)triéthoxysilane (APTES), le 3-aminopropyl-méthyl-diéthoxysilane (APMDES), le (3-ureidopropyl)triméthoxysilane, le N-cyclohexylaminométhyl triéthoxysilane et le (3-mercaptopropyl)triméthoxysilane.

[0071] L'APTES peut par exemple être acheté auprès de la société DOW CORNING sous la dénomination XIAMETER OFS-6011 SILANE ou auprès de la société MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS sous la dénomination SILSOFT A-1100 ou auprès de la société SHIN ETSU sous la dénomination KBE-903 ou auprès de la société SIGMA-ALDRICH sous la référence 440140.

[0072] Les composés de formule (IIIa) peuvent également désigner le DYNASYLAN SIVO 210 ou le DYNASYLAN 1505 vendus par la société EVONIK.

[0073] Le (3-ureidopropyl)triméthoxysilane peut par exemple être acheté auprès de la société Gelest sous la dénomination SIU9058.0.

[0074] Le (N-cyclohexylaminométhyl)triéthoxysilane peut par exemple être acheté auprès de la société WACKER sous la dénomination GENIOSIL XL 926.

[0075] Le (3-mercaptopropyl)triméthoxysilane peut par exemple être acheté auprès de la société GELEST sous la dénomination SIM6476.0 ou auprès de la société SIGMA-ALDRICH sous la référence 175617.

[0076] Parmi les alcoxysilanes de formule (IIIb), leurs oligomères et leurs mélanges, on peut notamment citer le N,N-Bis[3-(triméthoxysilyl)propyl]éthylènediamine (CAS RN : 74956-86-8), le N1,N1-Bis[3-(triéthoxysilyl)propyl]-1,2-éthanediamine (CAS RN : 457065-96-2), le 1,2-éthanediamine, N1-[3-(triéthoxysilyl)propyl]-N1-[3-(triméthoxysilyl)propyl]- (CAS RN : 1638528-78-5), et leurs mélanges.

[0077] Parmi les alcoxysilanes de formule (IIIc), leurs oligomères et leurs mélanges, on peut notamment citer le tétraéthoxysilane (TEOS), le méthyltriméthoxysilane (MTMS), le méthyltriéthoxysilane (MTES), le diméthyl-diéthoxysilane (DMDES), le diéthyl-diéthoxysilane, le dipropyl-diéthoxysilane, le propyltriéthoxysilane,

l'isobutyltriéthoxysilane, le phenyltriéthoxysilane, le phenylmethyldiéthoxysilane, le diphenyldiéthoxysilane, le benzyltriéthoxysilane, le benzylmethyldiéthoxysilane, le dibenzyltriéthoxysilane, l'acétoxymethyltriéthoxysilane, l'hydroxymethyltriéthoxysilane et leurs mélanges.

- [0078] Le TEOS peut par exemple être acheté auprès de la société EVONIK sous la dénomination Dynasytan® A ou Dynasytan® A SQ.
- [0079] Le MTES peut par exemple être acheté auprès de la société EVONIK sous la dénomination Dynasytan® MTES.
- [0080] Le DMDDES peut par exemple être acheté auprès de la société GELEST sous la référence SID3404.0.
- [0081] L'hydroxymethyltriéthoxysilane peut par exemple être acheté auprès de la société Gelest sous la dénomination SIH6175.0.
- [0082] Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, le ou les composé(s) **B** sont choisis parmi le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES), le 3-[Bis(2-hydroxyethyl)amino]propyl-triéthoxysilane, le 3-aminopropylmethyldiéthoxysilane (APMDES), le 3-ureidopropyltriméthoxysilane, le N-cyclohexylaminomethyl triéthoxysilane, le (3-mercaptopropyl)triéthoxysilane, le (3-mercaptopropyl)triméthoxysilane, le 3-(Triéthoxysilylpropyl)ethylenediamine, le 3-(2-Aminoethylamino)propyl]triméthoxysilane, le 3-[2-(2-Aminoethylamino)ethylamino]propyltriméthoxysilane, le 3-ureidopropyltriéthoxysilane, le tétraéthoxysilane (TEOS), le méthyltriméthoxysilane (MTMS), le méthyltriéthoxysilane (MTES), le diméthyltriéthoxysilane (DMDDES), le diéthyltriéthoxysilane, le dipropyltriéthoxysilane, le propyltriéthoxysilane, l'isobutyltriéthoxysilane, le phenyltriéthoxysilane, le phenylmethyldiéthoxysilane, le diphenyldiéthoxysilane, le benzyltriéthoxysilane, le benzylmethyldiéthoxysilane, le dibenzyltriéthoxysilane, l'acétoxymethyltriéthoxysilane, l'hydroxymethyltriéthoxysilane, le 3-(Triéthoxysilyl)propyl isocyanate, leurs oligomères et leurs mélanges.
- [0083] Selon un mode de réalisation encore plus particulièrement préféré, le ou les composé(s) **B** sont choisis parmi le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES), le (3-mercaptopropyl)triméthoxysilane, l'hydroxymethyltriéthoxysilane, le 3-(Triéthoxysilyl)propyl isocyanate, le tétraéthoxysilane (TEOS), leurs oligomères et leurs mélanges.
- [0084] Selon un mode de réalisation le plus préféré, le composé **B** est le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES).

#### **Agent(s) colorant(s)**

- [0085] Le procédé selon l'invention comprend l'étape iii) d'application sur les fibres kératiniques d'un ou plusieurs agent(s) colorant(s) choisi(s) parmi les colorants directs, les colorants d'oxydation, les pigments et leurs mélanges, de préférence parmi les

colorants directs, les pigments et leurs mélanges, plus préférentiellement parmi les pigments.

[0086] Par "agent colorant" on entend un colorant d'oxydation, un colorant direct ou un pigment.

[0087] Par "colorant d'oxydation" on entend un précurseur de colorant d'oxydation choisi parmi les bases d'oxydation et les coupleurs. Les bases d'oxydation et les coupleurs sont des composés peu ou non colorés qui par une réaction de condensation en présence d'un agent oxydant donnent une espèce colorée.

[0088] Par "colorant direct" on entend un colorant naturel et/ou de synthèse, y compris sous forme d'extrait(s), différent des colorants d'oxydation. Il s'agit de composés colorés qui vont diffuser superficiellement sur la fibre. Ils peuvent être ioniques ou non ioniques, i.e. anioniques, cationiques, neutres ou non ioniques.

### **Colorants directs et/ou colorants d'oxydation**

[0089] Le ou les agents colorants mis en œuvre dans le procédé selon l'invention peuvent être choisis parmi les colorants directs, les colorants d'oxydation et leurs mélanges, de préférence parmi les colorants directs.

[0090] Les colorants d'oxydation sont généralement choisis parmi une ou plusieurs bases d'oxydation, éventuellement combinées à un ou plusieurs agents de couplage.

[0091] À titre d'exemple, les bases d'oxydation peuvent être choisies parmi les para-phénylènediamines, les bis(phényl)alkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques et les sels d'addition correspondants éventuellement associées à des agents de couplage, on peut en particulier choisis parmi les méta-phénylènediamines, les méta-aminophénols, les méta-diphénols, les agents de couplage à base de naphthalène et les agents de couplage hétérocycliques ainsi que les sels d'addition correspondants.

[0092] À titre d'exemple, les colorants directs peuvent notamment être choisis parmi les colorants directs azo ; les colorants (poly)méthine tels que les cyanines, les 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. Les colorants directs peuvent être anioniques, cationiques ou neutres.

[0093] Les colorants directs naturels peuvent notamment être choisis parmi l'acide hennotannique, la juglone, l'alizarine, la purpurine, l'acide carminique, l'acide kermésique, la purpurogalline, le protocatéchaldéhyde, l'indigo, l'isatine, la curcumine, la spinulosine, l'apigénidine et l'orcéine ainsi que les extraits ou les décoctions contenant ces colorants naturels.

[0094] Le ou les agent(s) colorant(s) choisi(s) parmi les colorants directs, les colorants d'oxydation et leurs mélanges représentent plus particulièrement de 0,001 % à 10 %,

de préférence de 0,005 % à 5 % en poids du poids total de la composition qui les comprend.

### **Pigments**

- [0095] Le ou les agents colorants mis en œuvre dans le procédé selon l'invention sont de préférence choisis parmi les pigments.
- [0096] Par "pigment", on entend tous les pigments apportant de la couleur aux fibres kératiniques. La solubilité des pigments dans l'eau à 25 °C et à pression atmosphérique (760 mmHg) est inférieure à 0,05 % en poids, et de préférence inférieure à 0,01 %.
- [0097] Il s'agit de particules solides, blanches ou colorées, naturellement insolubles dans les phases hydrophiles et lipophiles liquides usuellement employées en cosmétique ou rendue insoluble par formulation sous forme de laque, le cas échéant. Plus particulièrement, les pigments sont peu ou pas solubles dans les milieux hydro alcooliques.
- [0098] Les pigments qui peuvent être utilisés sont notamment choisis parmi les pigments organiques et / ou minéraux connus de la technique, notamment ceux qui sont décrits dans l'encyclopédie de technologie chimique de Kirk-Othmer et dans l'encyclopédie de chimie industrielle de Ullmann. On peut notamment citer comme pigments, les pigments organiques et inorganiques tels que ceux définis et décrits dans Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry « Pigment organics », 2005 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 10.1002/14356007.a20\_371 et ibid, "Pigments, Inorganic, 1. General" 2009 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 10.1002/14356007.a20\_243.pub3
- [0099] Ces pigments peuvent se présenter sous forme de poudre ou de pâte pigmentaire. Ils peuvent être enrobés ou non enrobés.
- [0100] 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.
- [0101] 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.
- [0102] Le pigment peut-être un pigment organique. Par "pigment organique", on entend tout pigment qui répond à la définition de l'encyclopédie Ullmann dans le chapitre pigment organique. Le pigment organique peut notamment être choisi parmi les composés nitroso, nitro, azo, xanthène, quinoléine, anthraquinone, phtalocyanine, de type complexe métallique, isoindolinone, isoindoline, quinacridone, périnone, pérylène, di-cétopyrrolopyrrole, thioindigo, dioxazine, triphénylméthane, quinophtalone.
- [0103] En particulier, les pigments organiques blancs ou colorés peuvent être choisis parmi

le carmin, le noir de carbone, le noir d'aniline, le jaune azo, la quinacridone, le bleu de phtalocyanine, le rouge sorgho, les pigments bleus codifiés dans le Color Index sous les références CI 42090, 69800, 69825, 73000, 74100, 74160, les pigments jaunes codifiés dans le Color Index sous les références CI 11680, 11710, 15985, 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, 15510, 45370, 71105, les pigments rouges codifiés dans le Color Index sous les références CI 12085, 12120, 12370, 12420, 12490, 14700, 15525, 15580, 15620, 15630, 15800, 15850, 15865, 15880, 17200, 26100, 45380, 45410, 58000, 73360, 73915, 75470, les pigments obtenus par polymérisation oxydante de dérivés indoliques, phénoliques tels qu'ils sont décrits dans le brevet FR 2 679 771.

[0104] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, on utilise comme pigment(s) des pâtes pigmentaires de pigments organiques telles que les produits vendus par la société HOECHST sous le nom :

- JAUNE COSMENYL IOG : Pigment YELLOW 3 (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).

[0105] 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.

[0106] Par "laque", on entend les colorants adsorbés sur des particules insolubles, l'ensemble ainsi obtenu restant insoluble lors de l'utilisation. Les substrats inorganiques sur lesquels sont adsorbés les colorants sont par exemple l'alumine, la silice, le borosilicate de calcium et de sodium ou le borosilicate de calcium et d'aluminium, et l'aluminium. Parmi les colorants organiques, on peut citer le carmin de cochenille.

[0107] A titre d'exemples de laques, on peut citer les produits connus sous les dénominations suivantes : D & C Red 21 (CI 45 380), D & C Orange 5 (CI 45 370), D & C Red 27 (CI 45 410), D & C Orange 10 (CI 45 425), D & C Red 3 (CI 45 430), D & C

Red 7 (CI 15 850:1), D & C Red 4 (CI 15 510), D & C Red 33 (CI 17 200), D & C Yellow 5 (CI 19 140), D & C Yellow 6 (CI 15 985), D & C Green (CI 61 570), D & C Yellow 1 O (CI 77 002), D & C Green 3 (CI 42 053), D & C Blue 1 (CI 42 090).

[0108] Le ou les pigments peuvent aussi être des pigments à effets spéciaux.

[0109] 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.

[0110] Il existe plusieurs types de pigments à effets spéciaux, ceux à faible indice de réfraction tels que les pigments fluorescents, photochromes ou thermochromes, et ceux à plus fort indice de réfraction tels que les nacres ou les paillettes.

[0111] A titre d'exemples de pigments à effets spéciaux, on peut citer les pigments nacrés tels que le mica titane recouvert avec un oxyde de fer, le mica recouvert avec un oxyde de fer, le mica recouvert d'oxychlorure de bismuth, le mica titane recouvert avec de l'oxyde de chrome, le mica titane recouvert avec un colorant organique notamment du type précité ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth. Il peut également s'agir de particules de mica à la surface desquelles sont superposées au moins deux couches successives d'oxydes métalliques et/ou de matières colorantes organiques.

[0112] Les nacres peuvent plus particulièrement posséder une couleur ou un reflet jaune, rose, rouge, bronze, orangé, brun, or et/ou cuivré.

[0113] A titre illustratif des nacres pouvant être mises en œuvre dans le cadre de la présente invention, on peut notamment citer les nacres de couleur or notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous le nom Gold 222C (Cloisonne), Sparkle gold (Timica), Gold 4504 (Chromalite) et Monarch gold 233X (Cloisonne) ; les nacres bronzes notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Bronze fine (17384) (Colorona) et Bronze (17353) (Colorona), par la société Eckart sous la dénomination Prestige Bronze et par la société ENGELHARD sous la dénomination Super bronze (Cloisonne) ; les nacres oranges notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Orange 363C (Cloisonne) et Orange MCR 101 (Cosmica) et par la société MERCK sous la dénomination Passion orange (Colorona) et Matte orange (17449) (Microna) ; les nacres de teinte brune notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Nu-antique copper 340XB (Cloisonne) et Brown CL4509 (Chromalite) ; les nacres à reflet cuivre notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Copper 340A (Timica) et par la société Eckart sous la dénomination Prestige Copper ;

les nacres à reflet rouge notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Sienna fine (17386) (Colorona) ; les nacres à reflet jaune notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Yellow (4502) (Chromalite) ; les nacres de teinte rouge à reflet or notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Sunstone G012 (Gemtone) ; les nacres noires à reflet or notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Nu antique bronze 240 AB (Timica), les nacres bleues notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Matte blue (17433) (Microna), Dark Blue (117324) (Colorona), les nacres blanches à reflet argenté notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Xirona Silver et les nacres orangées rosées vert doré notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Indian summer (Xirona) et leurs mélanges.

[0114] En plus des nacres sur un support mica, on peut envisager les pigments multicouches basés sur des substrats synthétiques comme l'alumine, la silice, le borosilicate de calcium et de sodium ou le borosilicate de calcium et d'aluminium, et l'aluminium.

[0115] 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.

[0116] 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.

[0117] La taille du ou des pigments mis en œuvre dans le procédé selon la présente invention va généralement de 10 nm à 200  $\mu\text{m}$ , de préférence de 20 nm à 80  $\mu\text{m}$ , et plus préférentiellement de 30 nm à 50  $\mu\text{m}$ .

[0118] Les pigments peuvent être dispersés dans la composition les comprenant grâce à un agent dispersant.

[0119] Par "agent dispersant", on entend un composé qui permet de protéger les particules dispersées contre leur agglomération ou floculation. Cet agent dispersant peut être un tensioactif, un oligomère, un polymère ou un mélange de plusieurs d'entre eux, portant une ou des fonctionnalités ayant une affinité forte pour la surface des particules à disperser. En particulier, ils peuvent s'accrocher physiquement ou chimiquement à la surface des pigments. Ces agents dispersants présentent, en outre, au moins un groupe fonctionnel compatible ou soluble dans le milieu continu. Ledit agent peut être chargé,

il peut être anionique, cationique, zwitterionique ou neutre.

- [0120] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les agents dispersants utilisés sont choisis parmi les esters de l'acide hydroxy-12 stéarique plus particulièrement et d'acide gras en C<sub>8</sub> à C<sub>20</sub> et de polyol comme le glycérol, la diglycérine, tel que le stéarate d'acide poly(12-hydroxystéarique) de poids moléculaire d'environ 750 g/mole tel que celui vendu sous le nom de Solsperse 21 000 par la société Avecia, le polyglycéryl-2 dipolyhydroxystéarate (nom CTFA) vendu sous la référence Dehymyls PGPH par la société Henkel ou encore l'acide polyhydroxystéarique tel que celui vendu sous la référence Arlacel P100 par la société Uniqema et leurs mélanges.
- [0121] 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.
- [0122] Les pigments mis en œuvre dans le procédé selon l'invention peuvent être traités en surface par un agent organique.
- [0123] Ainsi les pigments préalablement traités en surface utiles dans le cadre de l'invention sont des pigments qui ont subi totalement ou partiellement un traitement de surface de nature chimique, électronique, électro-chimique, mécano-chimique ou mécanique, avec un agent organique tel que ceux qui sont décrits notamment dans *Cosmetics and Toiletries*, Février 1990, Vol. 105, p. 53-64 avant d'être dispersés dans la composition conforme à l'invention. Ces agents organiques peuvent être par exemple choisis parmi les acides aminés ; les cires, par exemple la cire de carnauba et la cire d'abeille ; les acides gras, les alcools gras et leurs dérivés, tels que l'acide stéarique, l'acide hydroxystéarique, l'alcool stéarylique, l'alcool hydroxystéarylique, l'acide laurique et leurs dérivés ; les tensio-actifs anioniques ; les lécithines ; les sels de sodium, potassium, magnésium, fer, titane, zinc ou aluminium d'acides gras, par exemple le stéarate ou laurate d'aluminium ; les alcoxydes métalliques ; les polysaccharides, par exemple le chitosane, la cellulose et ses dérivés ; le polyéthylène ; les polymères (méth)acryliques, par exemple les polyméthylmethacrylates ; les polymères et copolymères contenant des motifs acrylates ; les protéines ; les alcanamines ; les composés siliconés, par exemple les silicones, les polydiméthylsiloxanes, les alcoxysilanes, les alkylsilanes, les siloxy-silicates ; les composés organiques fluorés, par exemple les perfluoroalkyle éthers ; les composés fluoro-siliconés.
- [0124] Les pigments traités en surface mis en œuvre dans le procédé selon l'invention peuvent aussi avoir été traités par un mélange de ces composés et / ou avoir subi plusieurs traitements de surface.
- [0125] 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.

- [0126] De préférence, les pigments traités en surface sont recouverts par une couche organique.
- [0127] L'agent organique avec lequel sont traités les pigments peut être déposé sur les pigments par évaporation de solvant, réaction chimique entre les molécules de l'agent de surface ou création d'une liaison covalente entre l'agent de surface et les pigments. Le traitement en surface peut ainsi être réalisé par exemple par réaction chimique d'un agent de surface avec la surface des pigments et création d'une liaison covalente entre l'agent de surface et les pigments ou les charges. Cette méthode est notamment décrite dans le brevet US 4 578 266.
- [0128] De préférence, on utilisera un agent organique lié aux pigments de manière covalente.
- [0129] L'agent pour le traitement de surface peut représenter de 0,1 à 50 % en poids du poids total des pigments traités en surface, de préférence de 0,5 à 30 % en poids, et encore plus préférentiellement de 1 à 10 % en poids.
- [0130] De préférence, les traitements en surface des pigments sont choisis parmi les traitements suivants :
- un traitement PEG-Silicone comme le traitement de surface AQ commercialisé par LCW ;
  - un traitement Chitosane comme le traitement de surface CTS commercialisé par LCW ;
  - un traitement Triéthoxycaprylylsilane comme le traitement de surface AS commercialisé par LCW ;
  - un traitement Méthicone comme le traitement de surface SI commercialisé par LCW ;
  - un traitement Diméthicone comme le traitement de surface Covasil 3.05 commercialisé par LCW ;
  - un traitement Diméthicone / Triméthylsiloxysilicate comme le traitement de surface Covasil 4.05 commercialisé par LCW ;
  - un traitement Lauroyl Lysine comme le traitement de surface LL commercialisé par LCW ;
  - un traitement Lauroyl Lysine Diméthicone comme le traitement de surface LL / SI commercialisé par LCW ;
  - un traitement Myristate de Magnésium comme le traitement de surface MM commercialisé par LCW ;
  - un traitement Dimyristate d'Aluminium comme le traitement de surface MI commercialisé par Miyoshi ;

- un traitement Perfluoropolyméthylisopropyl éther comme le traitement de surface FHC commercialisé par LCW ;
- un traitement Isostéaryl Sébacate comme le traitement de surface HS commercialisé par Miyoshi ;
- un traitement Disodium Stéaroyl Glutamate comme le traitement de surface NAI commercialisé par Miyoshi ;
- un traitement Diméthicone / Disodium Stéaroyl Glutamate comme le traitement de surface SA / NAI commercialisé par Miyoshi ;
- un traitement Phosphate de Perfluoroalkyle comme le traitement de surface PF commercialisé par Daito ;
- un traitement Copolymère acrylate / Diméthicone et Phosphate de 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 Lauryl Lysine / Aluminium Tristéarate comme le traitement de surface LL-StAI commercialisé par Daito ;
- un traitement Octyltriéthylsilane comme le traitement de surface OTS commercialisé par Daito ;
- un traitement Octyltriéthylsilane / Phosphate de Perfluoroalkyle comme le traitement de surface FOTS commercialisé par Daito ;
- un traitement Copolymère Acrylate / Diméthicone comme le traitement de surface ASC commercialisé par Daito ;
- un traitement Isopropyl Titanium Triisostéarate comme le traitement de surface ITT commercialisé par Daito ;
- un traitement Cellulose Microcristalline et Carboxyméthyl Cellulose comme le traitement de surface AC commercialisé par Daito ;
- un traitement Cellulose comme le traitement de surface C2 commercialisé par Daito ;
- un traitement copolymère Acrylate comme le traitement de surface APD commercialisé par Daito ;
- un traitement Phosphate de Perfluoroalkyle / Isopropyl Titanium Triisostéarate comme le traitement de surface PF + ITT commercialisé par Daito

[0131] Les pigments mis en œuvre dans le procédé selon l'invention peuvent être traités en surface par un agent organique.

[0132] Les compositions mises en œuvre dans le procédé selon la présente invention peuvent de plus comprendre un ou plusieurs pigments non traités en surface.

[0133] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le ou les pigments sont des pigments minéraux.

[0134] Selon un autre mode particulier de l'invention, le ou les pigments sont choisis parmi

les nacres.

- [0135] Selon un mode de mode de réalisation particulier de l'invention, l'agent de dispersion est présent avec des pigments organiques ou inorganiques sous forme particulaire de taille sous-micronique dans la composition les comprenant.
- [0136] Par "sous-micronique" ou en anglais "sub-micronic", on entend des pigments dont la taille particulaire a été micronisée par méthode de micronisation et dont la taille moyenne de particule est inférieure au micromètre ( $\mu\text{m}$ ), en particulier allant de 0,1 à 0,9  $\mu\text{m}$ , et de préférence allant de 0,2 à 0,6  $\mu\text{m}$
- [0137] Selon un mode de réalisation, l'agent dispersant et le ou les pigments sont présents en quantité (dispersant : pigment) allant de 0,5 : 1 à 2 : 1, particulièrement allant de 0,75 : 1 à 1,5 : 1 ou mieux allant de 0,8 : 1 à 1,2 : 1.
- [0138] Selon un mode de réalisation particulier, l'agent dispersant est adapté pour disperser les pigments et est compatible avec une formulation durcissable par condensation.
- [0139] Par "compatible", on entend, par exemple, que ledit agent dispersant est miscible dans la phase huileuse de la composition contenant le ou les pigments, il ne retarde pas, ou ne diminue pas le durcissement. L'agent de dispersion est de préférence cationique.
- [0140] Le ou les agents dispersants peuvent donc avoir un squelette de silicone, tel que le polyéther de silicone et des dispersants de type amino- silicone. Parmi les agents dispersants appropriés on peut citer :
- les amino-silicones i.e. silicones comprenant un ou plusieurs groupes amino telles que celles commercialisées sous les noms et références :BYK LPX 21879, par BYK, GP-4, GP-6, GP-344, GP-851, GP-965, GP-967 et GP-988-1, commercialisée par Genesee les polymères,
  - les acrylates de silicone telles que Tego<sup>®</sup> RC 902, Tego<sup>®</sup> RC 922, Tego<sup>®</sup> RC 1041, et Tego<sup>®</sup> 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<sup>®</sup> RC 1401, Tego<sup>®</sup> RC 1403, Tego<sup>®</sup> RC 1412, par Evonik.
- [0141] Selon un mode de réalisation particulier le ou les agent(s) dispersant(s) sont de type amino-silicone et sont chargées positivement.
- [0142] On peut également citer des agents dispersants ayant des groupes chimiques capables de réagir avec les réactifs de la phase huileuse et ainsi sont susceptibles d'améliorer le réseau 3D formée à partir des amino-silicone. Par exemple, des agents dispersants de pigments époxy de silicone peuvent réagir chimiquement avec le ou les groupes amino pré-polymère amino-silicone pour augmenter la cohésion du film amino-silicone comprenant le ou les pigments.

[0143] De préférence, le ou les pigments mis en œuvre dans le procédé de l'invention sont choisis parmi les nacres, les noirs de carbone tel que le Black 2, les oxydes de fer notamment rouge, brun ou noir et les micas enrobés d'oxyde de fer, les pigments triarylméthane notamment bleu et violets tel que le BLUE 1 LAKE, les pigments azoïques notamment rouges tels que le D&C RED 7, les sels de métal alcalin ou alcalino-terreux de rouge de lithol tel que le sel de calcium du rouge de lithol B, et leurs mélanges.

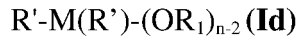
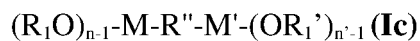
### Composé(s) D

[0144] Le procédé selon l'invention peut comprendre en outre l'étape iv) d'application sur les fibres kératiniques d'un ou plusieurs composé(s) **D** choisi(s) parmi :

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

β) les composés de métal appartenant au groupe des terres rares ;

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



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

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

- **n** et **n'** représentent respectivement les valences des atomes représentés par **M** et **M'** ;

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

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

groupe hydrocarboné étant éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy ou carbonyle ;

- **R''** représente -O-, -NR<sub>2</sub>-, -S- ou un groupe divalent hydrocarboné, linéaire, cyclique ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 2 à 20 atomes de carbone, éventuellement interrompu par 1 à 20 hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P notamment O ou N, avec **R<sub>2</sub>** représentant un groupe hydrocarboné, linéaire, cyclique ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 2 à 20 atomes de carbone.

### Sels métalliques

- [0145] Le ou les composé(s) **D** peuvent être choisis parmi  $\alpha$ ) les sels métalliques choisis parmi les sels de métaux alcalins, les sels de métaux alcalino-terreux tels que les sels de magnésium, les sels de métaux de transition, les sels de métaux de post transition tels que les sels d'aluminium ou d'étain, les sels de métalloïdes tels que les sels de bore, leurs hydrates et leurs mélanges.
- [0146] Par "*sel métallique*", on entend un sel issu notamment de l'action d'un acide sur un métal en particulier de métal de transition, post-transition, de métalloïdes, ou de métaux alcalin ou alcalino-terreux.
- [0147] De préférence, les sels métalliques sont choisis parmi les sels de métaux de post transition tels que les sels d'aluminium, leurs hydrates et leurs mélanges.
- [0148] Les sels métalliques peuvent être sous forme d'hydrates.
- [0149] Les sels métalliques peuvent être organiques ou inorganiques.
- [0150] Par "*sel métallique organique*", on entend un sel issu notamment de l'action d'un acide organique sur un métal en particulier de métaux de transition, de métaux post-transition, de métalloïdes, ou de métaux alcalin ou alcalinoterreux, de préférence issu de l'action d'un acide carboxylique sur un métal.
- [0151] De préférence, les sels métalliques sont choisis parmi les sels métalliques organiques, leurs hydrates et leurs mélanges.
- [0152] Par "*sel métallique inorganique*", on entend un sel issu notamment de l'action d'un acide inorganique sur un métal en particulier de métal de transition, post-transition, de métalloïdes, ou de métaux alcalin ou alcalinoterreux.
- [0153] Par "*acide inorganique*", on entend un acide qui ne comporte pas d'atomes de carbone hormis l'acide carbonique.
- [0154] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les sels métalliques inorganiques peuvent être choisis parmi les halogénures tels que les chlorures, les fluorures, les iodures et les bromures, les carbonates, les sulfates, les phosphates, les nitrates, les perchlorates, leurs hydrates, et leurs mélanges.
- [0155] *(poly)(hydroxy)(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylcarboxylates métalliques*
- [0156] Selon un mode de réalisation plus particulier, les sels métalliques sont des sels mé-

talliques organiques issus d'un acide carboxylique.

- [0157] Plus particulièrement, les sels métalliques organiques sont choisis parmi les (poly)(hydroxy)(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylcarboxylates métalliques de métaux alcalins, alcalino-terreux, de métaux de transition, et de métaux de post transition tel que l'aluminium.
- [0158] Par "(poly)(hydroxy)(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylcarboxylate métallique" on entend que le groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle est éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy. De préférence (poly)(hydroxy)(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylcarboxylate métallique représente R<sup>a</sup>-C(O)-OM avec M représentant un métal de transition tel que le titane (Ti), ou alors un métal de post transition tel que l'aluminium (Al), et R<sup>a</sup> représente un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle linéaire ou ramifié éventuellement substitué par au moins un groupe hydroxy.
- [0159] Selon un mode de réalisation préféré, les sels métalliques sont organiques, de préférence choisis parmi les citrates, les lactates, les glycolates, les gluconates, les acétates, les propionates, les fumarates, les oxalates, les glycinates, les tartrates, leurs hydrates et leurs mélanges, plus préférentiellement parmi les acétates, les lactates ou leurs mélanges tels que l'acétate d'aluminium ou le lactate d'aluminium.
- [0160] Selon un mode de réalisation plus préféré, les sels métalliques sont choisis parmi l'acétate d'aluminium basique, l'oxalate d'aluminium, le citrate d'aluminium hydraté ou non hydraté, le lactate d'aluminium, le glycinate d'aluminium et leurs mélanges.
- [0161] Selon un mode de réalisation encore plus préféré, le sel métallique est l'acétate d'aluminium basique.
- [0162] Composés de métal appartenant au groupe des terres rares
- [0163] Le ou les composé(s) **D** peuvent être choisis parmi β) les composés de métal appartenant au groupe des terres rares.
- [0164] Selon l'invention, les composés de métal appartenant au groupe des terres rares peuvent être choisis parmi les sels de terres rares et les complexes de terres rares, de préférence parmi les sels de terres rares.
- [0165] Les composés de métal appartenant au groupe des terres rares peuvent être organiques ou inorganiques. Ils peuvent être sous forme de sel ou non.
- [0166] Par "*sel de terre rare*", on entend un sel issu notamment de l'action d'un acide sur un métal appartenant au groupe des terres rares.
- [0167] Les sels de terres rares peuvent être sous forme d'hydrates.
- [0168] Par "*sel organique de terre rare*", on entend un sel issu notamment de l'action d'un acide organique, notamment d'acide carboxylique, sur un métal appartenant au groupe des terres rares.
- [0169] Par "*sel inorganique de terre rare*", on entend un sel issu notamment de l'action d'un acide inorganique sur un métal appartenant au groupe des terres rares.
- [0170] Par "*acide inorganique*", on entend un acide qui ne comporte pas d'atome de carbone, hormis l'acide carbonique.

- [0171] A titre d'exemple de métal appartenant au groupe des terres rares M'', on peut citer le scandium, l'yttrium, le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le prométhium, le samarium, l'euporium, le gadolinum, le terbium, le dysprosium, l'holmium, l'erbium, le thulium, l'ytterbium et le lutécium. De préférence, le ou les métaux appartenant au groupe des terres rares M'' sont choisis parmi le cérium, l'yttrium, l'ytterbium, le lanthane, l'euporium. Plus préférentiellement, le ou les métaux appartenant au groupe des terres rares M'' sont choisis parmi le cérium et l'yttrium.
- [0172] De préférence, le ou les métaux appartenant au groupe des terres rares M'' sont à l'état d'oxydation +III.
- [0173] On comprend sous le terme "complexe de terre rare", la combinaison du métal M'' avec un ou plusieurs ligands.
- [0174] Par la suite, on comprend sous le terme "*ligand*", un ion ou une molécule portant un groupe s'associant, par liaison ionique et/ou liaison de coordination, au métal M''. Un même ligand peut porter plusieurs groupes qui s'associent par liaison ionique et/ou de coordination.
- [0175] Une définition des sels ou complexes de terres rares peut être trouvée dans le document : *Progress in the Science and Technology of the Rare Earths, Tome 1, publié par Leroy Eyring en 1964, édité par Macmillan Company et écrit par F. Gaume-Mahn, page 259 et suivantes.*
- [0176] De préférence, les sels et complexes de terres rares selon l'invention, sont caractérisés par le fait qu'ils contiennent au moins un atome métallique M'' appartenant au groupe des terres rares et que celui-ci est à l'état d'oxydation +III.
- [0177] Le métal appartenant au groupe des terres rares M'' peut alors être associé, via sa couche électronique, à n1 groupes anioniques formant une liaison ionique avec M'' et/ou à n2 groupes formant une liaison de coordination avec M''. Les groupes formant une liaison de coordination sont par exemple des groupes à doublet donneur, tels que carbonyle ou amine.
- [0178] Si  $n_2=0$ , le composé de métal appartenant au groupe des terres rares forme un sel et dans ce cas, le métal appartenant au groupe des terres rares M'' est associé à 3 groupes anioniques.
- [0179] Si  $n_2>0$ , le composé de métal appartenant au groupe des terres rares forme un complexe et dans ce cas, le nombre de groupes anioniques n1 peut varier de 0 à 3.
- [0180] Le métal appartenant au groupe des terres rares M'' est associé à un ou plusieurs groupes anioniques et/ou un ou plusieurs groupes formant une liaison de coordination.
- [0181] Les ligands associés aux métaux appartenant au groupe des terres rares M'' pour former un complexe de terre rare correspondants sont tels que ceux décrits ci-après.
- [0182] a) Typiquement, le ligand peut être un ion mono-anionique, monoatomique ou non

comme un nitrate, un hydroxyle (OH-) ou un halogénure (chlorure, bromure typiquement). A titre d'exemple, le composé terre rare qui en résulte peut alors être  $M''Cl_3$ ,  $M''(OH)_3$ ,  $M''(NO_3)_3$ , et en particulier  $CeNO_3$ ,  $YNO_3$ ,  $LaNO_3$ ,  $CeCl_3$ ,  $YCl_3$ ,  $LaCl_3$ , plus préférentiellement les halogénures de terre rare notamment les halogénates de Ce et Y tels que le  $CeCl_3$ , et  $YCl_3$ .

- [0183] b) Le ligand peut être un ion di ou tri anionique comme le phosphate ou le sulfate. A titre d'exemple, on peut citer les composés terre rare tels que  $M''PO_4$ , ou  $M''_2(SO_4)_3$  et en particulier  $CePO_4$ ,  $YPO_4$ ,  $LaPO_4$ ,  $Ce_2(SO_4)_3$ ,  $Y_2(SO_4)_3$  et  $La_2(SO_4)_3$ .
- [0184] c) Le ligand peut contenir un ou plusieurs groupe(s) faisant une liaison de coordination et une fonction faisant une liaison ionique.
- [0185] Ainsi, le ligand peut être une molécule mono ou polycarboxylate, comme l'acétate ou le succinate. Dans ce cas, on considère que la fonction carboxylate joue un rôle de groupe anionique, par le biais de l'hydroxyle du groupe carboxylique et un rôle de groupe formant une liaison de coordination par le biais du doublet de l'oxygène de la fonction carbonyle. Ainsi, le composé de terre rare résultant peut être  $M''(R-(COO)_n)_{3/n}$ . Le ligand peut, en plus de porter un ou plusieurs carboxylate(s), comporter d'autres fonctions, telles que hydroxyles ou amines. Ainsi, le ligand peut être constitué totalement ou partiellement d'acides hydroxy carboxyliques ou d'acides amino carboxyliques. A titre de composé mono ou multicarboxylique et portant des fonctions complémentaires, on peut citer les ions tartrate, citrate, glycolate ou éthylène-diaminetétraacetate (EDTA).
- [0186] Le ligand peut porter une charge anionique non localisée, comme par exemple l'acétylacétonate. Le composé de terres rares sera alors  $M''(acétylacétonate)_3$  ou  $M''(acétylacétonate)_3 \cdot 7H_2O$  où chaque acétonate se lie au métal  $M''$  par ses deux fonctions carbonyles, l'une jouant le rôle de groupe anionique, l'autre de groupe se liant par coordination.
- [0187] Le ligand peut aussi être du type aromatique, comme un phénol, un cyclopentadiène (*Progress in the Science and Technology of the Rare Earths, publié par Leroy Eyring et écrit par F. Gaume-Mahn, page 296*), ou une pyridine.
- [0188] d) Le composé de terres rares peut comporter un ou plusieurs ligand(s) formant une liaison de coordination et un ou plusieurs ligand(s) formant une liaison ionique. Ainsi, le composé de terre rare peut être le dihydroxyacétate d'yttrium  $Y((OH)_2acétate)$  (*Synthesis and Properties of Yttrium Hydroxyacetate Sols de S. S. Balabanov, E. M. Garvishchuk, and D. A. Permin, Inorganic Materials, 2012, Vol. 48, No. 5, pp. 500–503*),
- [0189] e) Le composé de terres rares peut être un sel mixte dont un des cations  $M''$  représente un cation différent de cation de terres rares, comme par exemple, un alcalin ou un alcalinoterreux ou un cation organique cationique notamment amine quaternaire (ou ammonium) par exemple mono/bi/tri/tétra( $C_1-C_4$ )alkylammonium, ou mono/bi( $C_1-C_4$

)alkyl imidazolium, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylpyridinium, plus particulièrement le composé de terres rares de sel mixte est le Li,Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

[0190] Souvent très hygroscopiques, les composés appartenant au groupe des terres rares peuvent se trouver sous forme d'hydrates, comme par exemple CeCl<sub>3</sub>.7H<sub>2</sub>O ; YCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O ;

LaCl<sub>3</sub>.7H<sub>2</sub>O, Ce(acétonate)<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O.

[0191] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le ou les composés de métal appartenant au groupe des terres rares sont choisis parmi les sels d'acides organiques tels que les citrates, les lactates, les glycolates, les gluconates, les acétates, les propionates, les fumarates, les oxalates, les tartrates, les mesylates et les méthosulfates, notamment les gluconates, leurs hydrates et leurs mélanges.

[0192] Selon un mode de réalisation préféré, les sels de terres rares sont inorganiques.

[0193] De préférence, les sels inorganiques de terres rares sont choisis parmi les halogénures tels que les chlorures, les fluorures, les iodures et les bromures, les carbonates, les sulfates, les phosphates, les nitrates, les perchlorates, leurs hydrates, et leurs mélanges.

[0194] Plus préférentiellement, les sels inorganiques de terres rares sont choisis parmi les halogénures tels que les chlorures, les fluorures, les iodures et les bromures, les nitrates, leurs hydrates, et leurs mélanges.

[0195] Encore plus préférentiellement, les sels inorganiques de terres rares sont choisis parmi les chlorures, les nitrates, leurs hydrates, et leurs mélanges.

[0196] Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, les composés de métal appartenant au groupe des terres rares sont choisis parmi Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, CeCl<sub>3</sub>, YCl<sub>3</sub>, LaCl<sub>3</sub> et leurs mélanges.

[0197] Selon un mode de réalisation encore plus préféré, les composés de métal appartenant au groupe des terres rares sont choisis parmi CeCl<sub>3</sub>, YCl<sub>3</sub> et leurs mélanges.

[0198] Selon un mode de réalisation le plus préféré, le composé de métal appartenant au groupe des terres rares est le CeCl<sub>3</sub>.

### Alcoxydes métalliques

[0199] Le ou les composé(s) **D** peuvent être choisis parmi  $\gamma$ ) les alcoxydes métalliques de formules **(Ia)**, **(Ib)**, **(Ic)** et **(Id)** suivantes et leurs mélanges :

M-(OR<sub>1</sub>)<sub>n</sub> **(Ia)**

R-M-(OR<sub>1</sub>)<sub>n-1</sub> **(Ib)**

(R<sub>1</sub>O)<sub>n-1</sub>-M-R''-M'-(OR<sub>1</sub>')<sub>n'-1</sub> **(Ic)**

R-M(R')-(OR<sub>1</sub>)<sub>n-2</sub> **(Id)**

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

- **M** et **M'**, identiques ou différents, représentent un atome choisi parmi les métaux alcalino-terreux, les métaux de transition tels que le titane ou le zirconium, les métaux de la famille des lanthanides, les métaux de post transition tels que l'aluminium ou

l'étain et les métalloïdes tels que le bore ; de préférence les métaux de transition tels que le titane ou le zirconium et de post transition tels que l'aluminium;

- **n** et **n'** représentent respectivement les valences des atomes représentés par **M** et **M'** ;

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

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

- **R''** représente -O-, -NR<sub>2</sub>-, -S- ou un groupe divalent hydrocarboné, linéaire, cyclique ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 2 à 20 atomes de carbone, éventuellement interrompu par 1 à 20 hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P notamment O ou N, avec **R<sub>2</sub>** représentant un groupe hydrocarboné, linéaire, cyclique ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 2 à 20 atomes de carbone.

[0200] De préférence, **M** et **M'**, identiques ou différents, représentent un atome choisi parmi les métaux de transitions tels que le titane ou le zirconium, ou les métaux alcalino-terreux tels que le magnésium, plus préférentiellement choisi parmi les métaux de transitions tels que le titane ou le zirconium, encore plus préférentiellement le titane.

[0201] De préférence, le ou les composé(s) **D** sont choisis parmi les alcoxydes métalliques de formule (**I<sub>a</sub>**) telle que définie précédemment.

[0202] Selon un mode de réalisation préféré, le ou les composé(s) **D** sont choisis parmi les alcoxydes métalliques de formule (**I<sub>a</sub>**), dans laquelle :

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

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

- **R<sub>1</sub>** représente un groupe hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé, ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone.

[0203] Selon un mode de réalisation plus préféré, le ou les composé(s) **D** sont choisis parmi les alcoxydes métalliques de formule (**I<sub>a</sub>**), dans laquelle :

- **M** représente un atome choisi parmi les métaux de transition tels que le zirconium ou le titane, les métaux de la famille des lanthanides, les métaux de post transition tels que l'aluminium ou l'étain, les métalloïdes tels que le bore, et les métaux alcalino-terreux tels que le magnésium, de préférence **M** représente un atome de titane ou de zirconium ;
- **n** représente la valence de l'atome représenté par **M** , notamment 1, 2, 3 ou 4, en particulier 4 ;
- **R<sub>1</sub>** représente un groupe méthyle, éthyle, 2-éthylhexyle, propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle ou t-butyle.

[0204] Selon un mode de réalisation encore plus préféré, le ou les composé(s) **D** sont choisis parmi le zirconium ethoxyde ( $Zr(OC_2H_5)_4$ ), le zirconium propoxyde ( $Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$ ), le zirconium isopropoxyde ( $Zr(OCH(CH_3)_2)_4$ ), le zirconium butoxyde  $Zr(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4$ , le zirconium tert-butoxyde ( $Zr(OC(CH_3)_3)_4$ ), le titanium ethoxyde ( $Ti(OC_2H_5)_4$ ), le titanium propoxyde ( $Ti(OCH_2CH_2CH_3)_4$ ), le titanium isopropoxyde ( $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$ ), le titanium butoxyde ( $Ti(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4$ ), le titanium tert-butoxyde ( $Ti(OC(CH_3)_3)_4$ ), le titanium 2-ethylhexyloxyde ( $Ti(OCH_2CH(C_2H_5)(CH_2)_3CH_3)_4$ ), et leur mélanges.

[0205] De manière particulièrement préférée, le ou les composé(s) **D** sont choisis parmi le zirconium propoxyde ( $Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$ ), le titanium propoxyde ( $Ti(OCH_2CH_2CH_3)_4$ ), le titanium butoxyde ( $Ti(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4$ ) et leurs mélanges.

### **Étapes optionnelles additionnelles**

#### **Composé(s) E**

[0206] Le procédé selon l'invention peut comprendre en outre une étape v) d'application sur les fibres kératiniques d'un ou plusieurs composé(s) **E** choisi(s) parmi :

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

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

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

étant entendu que :

- lorsque l'étape iv) est présente, les étapes i) à v) sont mises en œuvre séparément ou au moins deux des étapes i) à v) sont mises en œuvre simultanément ; et

- lorsque l'étape iv) est absente, au moins deux des étapes i) à iii) et v) sont mises en œuvre séparément et le ou les composé(s) **B** sont répartis dans au moins deux com-

positions distinctes qui sont appliquées séparément sur les fibres kératiniques.

- [0207] Lorsque l'étape iv) est présente et l'ensemble des étapes i) à v) sont mises en œuvre simultanément, le procédé comprend l'application sur les fibres kératiniques d'une composition unique comprenant le ou les composé(s) **A**, le ou les composé(s) **B**, le ou les agent(s) colorant(s), le ou les composé(s) **D** et le ou les composé(s) **E**.
- [0208] Lorsque l'étape iv) est présente et au moins deux des étapes i) à v) sont mises en œuvre simultanément, le procédé peut comprendre l'application sur les fibres kératiniques d'au moins deux compositions distinctes dans lesquelles le ou les composé(s) **A**, le ou les composé(s) **B**, le ou les agent(s) colorant(s), le ou les composé(s) **D** et le ou les composé(s) **E** sont répartis.
- [0209] De préférence, le ou les composé(s) **E** sont choisis parmi a) les composés aminés choisis parmi les composés polyaminés ayant au moins deux groupes amine primaire et/ou amine secondaire.

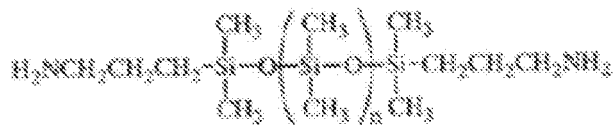
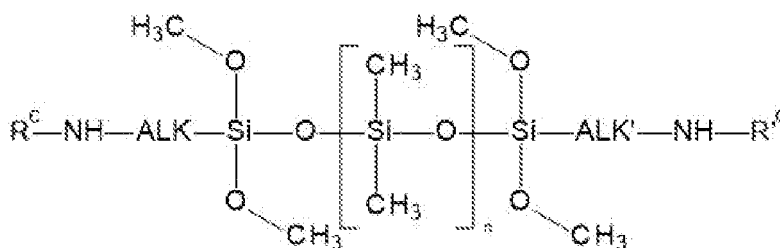
### **Composés aminés**

- [0210] Le ou les composé(s) **E** peuvent être choisis parmi a) les composés aminés choisis parmi les composés polyaminés ayant au moins deux groupes amine primaire et/ou amine secondaire.
- [0211] Les composés polyaminés peuvent être choisis parmi les composés diaminés, les composés triaminés et leurs mélanges.
- [0212] Les composés polyaminés peuvent être polymériques ou non polymériques.
- [0213] Par composé(s) "non polymérique(s)", on entend un ou plusieurs composé(s) qui n'est ou ne sont pas directement obtenu(s) par une réaction de polymérisation de monomères.
- [0214] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les composés polyaminés comprennent particulièrement de 2 à 20 atomes de carbone, notamment les composés polyaminés sont non polymériques.
- [0215] Comme composés polyaminés, on peut notamment citer le N-méthyl-1,3-diaminopropane, le N-propyl 1,3-diaminopropane, le N-isopropyl 1,3-diaminopropane, le N-cyclohexyl 1,3-diaminopropane, le 2-(3-aminopropylamino) éthanol, le 3-(2-aminoéthyl)aminopropylamine, le bis(3-aminopropyl)amine, la méthyl bis(3-aminopropyl)amine, le N-(3-aminopropyl)-1,4-diaminobutane, la N,N-diméthylidipropylène, triamine, le 1,2-bis(3-aminopropylamino)éthane, la N,N'-bis(3-aminopropyl)-1,3-propanediamine, l'éthylène diamine, la 1,3-propylènediamine, la 1,4-butylènediamine, la lysine, la cystamine, la xylène diamine, la tris(2-aminoéthyl)amine, la spermidine.
- [0216] Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, les composés polyaminés sont polymériques.
- [0217] Les composés polyaminés peuvent avoir un poids moléculaire moyen en poids allant



plus particulièrement la valeur de **n** est telle que le poids moléculaire moyen en poids de la silicone est compris entre 500 et 55 000 ;

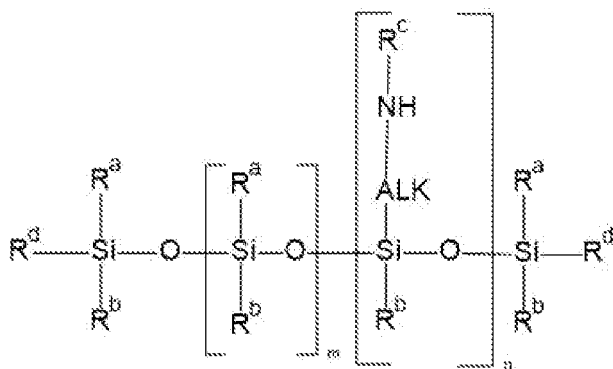
Préférentiellement les polydi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylsiloxanes de formule **(IVb)** sont de formule **(IV'b)** ou **(IV''b)** suivante :

**(IV'b)****(IV''b)**

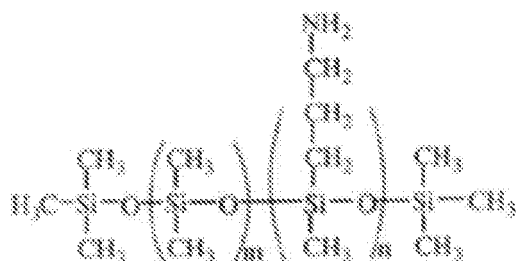
Formule **(IVb')** dans laquelle la valeur de **n** est telle que le poids moléculaire moyen en poids de la silicone est compris entre 500 et 55 000. Comme exemple de silicone aminée **(IVb)** ou **(IV'b)**, on peut citer celles vendues sous les dénominations « DMS-A11 », « DMS-A12 », « DMS-A15 », «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

Formule **(IV''b)** avec **R<sup>c</sup>**, **R'<sup>c</sup>**, **ALK**, **ALK'**, et **n** tels que définis précédemment pour **(IVb)**. De préférence **ALK** et **ALK'** sont identiques et représentent un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylène tel que propylène, **R<sup>c</sup>** et **R'<sup>c</sup>** sont identiques et représentent un groupe amino(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle tel que aminoéthyle.

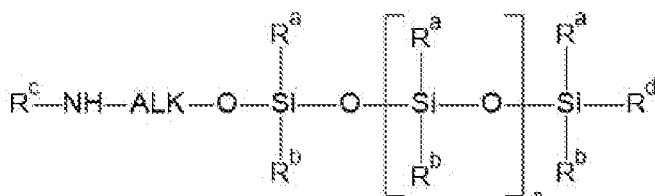
On peut particulièrement citer la Diméthoxysilyl Ethylènediaminopropyl Diméthicone (RN: 71750-80-6), sous le nom commercial GP-RA-157, commercialisée par Genesee Polymers.

**(IVc)**

Formule **(IVc)** dans laquelle **R<sup>a</sup>**, **R<sup>b</sup>**, et **R<sup>d</sup>**, identiques ou différents, de préférence identiques, représentent un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle tel que méthyle, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxy tel que méthoxy, aryle tel que phényle, aryloxy tel que phénoxy, aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle tel que benzyle, ou aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxy tel que benzoxy, de préférence (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle tel que méthyle, **R<sup>d</sup>** peut également représenter un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle substitué par un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylamino ou amino, **R<sup>c</sup>** représente un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle, de préférence atome d'hydrogène ; **ALK** représente un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylène, de préférence (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylène tel que propylène ; **n** et **m**, identiques ou différents, représentant un entier supérieur à 2 et plus particulièrement les valeurs de **m** et **n** sont telles que le poids moléculaire moyen en poids de la silicone est compris entre 1000 et 55 000 ;  
Préférentiellement les polydi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylsiloxanes de formule **(IVc)** sont de formule **(IV'c)** suivante :

**(IV'c)**

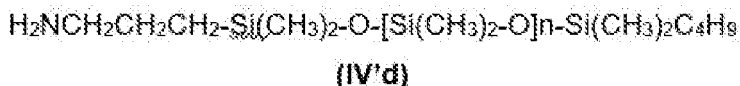
Formule **(IV'c)**, dans laquelle les valeurs de **n** et **m** sont telles que le poids moléculaire moyen en poids de la silicone est compris entre 1000 et 55 000. Comme exemples de silicone **(IVc)** on peut citer celles vendues sous les dénominations «AMS-132 », « AMS-152 », « AMS-162 », « AMS-163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

**(IVd)**

Formule **(IVd)** dans laquelle **R<sup>a</sup>**, et **R<sup>b</sup>**, identiques ou différents, de préférence identiques, représentent un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle tel que méthyle, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxy tel que méthoxy, aryle tel que phényle, aryloxy tel que phénoxy, aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl tel que benzyle, ou aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxy tel que benzoxy, de préférence (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle tel que méthyle, et **R<sup>d</sup>** représente un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle éventuellement substitué par un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylamino ou amino, de préférence (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle, tel que isobutyle,

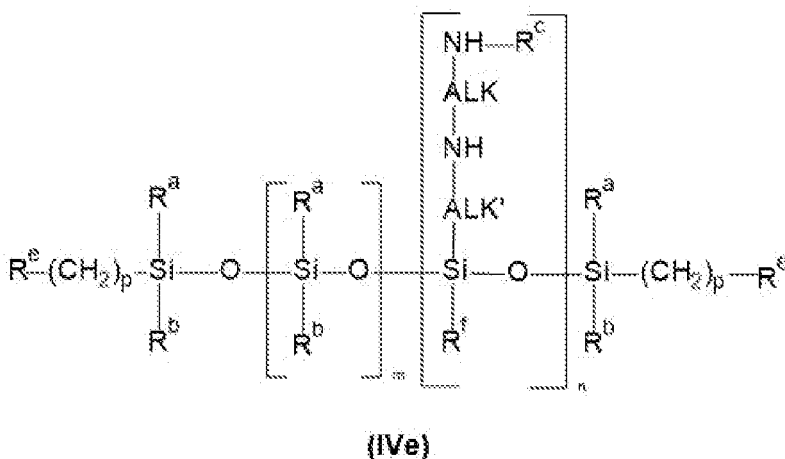
terbutyle ou *n*-butyle, **R<sup>c</sup>** représente un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle, de préférence atome d'hydrogène; **ALK** représente un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylène, de préférence (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylène tel que propylène ; **n** représentant un entier supérieur à 2 et plus particulièrement la valeur de **n** est telle que le poids moléculaire moyen en poids de la silicone est compris entre 500 et 5 000 ;

[0219] Préférentiellement les polydi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylsiloxanes de formule **(IVd)** sont de formule **(IV'd)** suivante :



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

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



Formule **(IVe)** dans laquelle :

**R<sup>a</sup>**, et **R<sup>b</sup>**, identiques ou différents, de préférence identiques, représentent un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle tel que méthyle, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxy tel que méthoxy, aryle tel que phényle, aryloxy tel que phénoxy, aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl tel que benzyle, ou aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxy tel que benzyloxy, de préférence (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle tel que méthyle ;

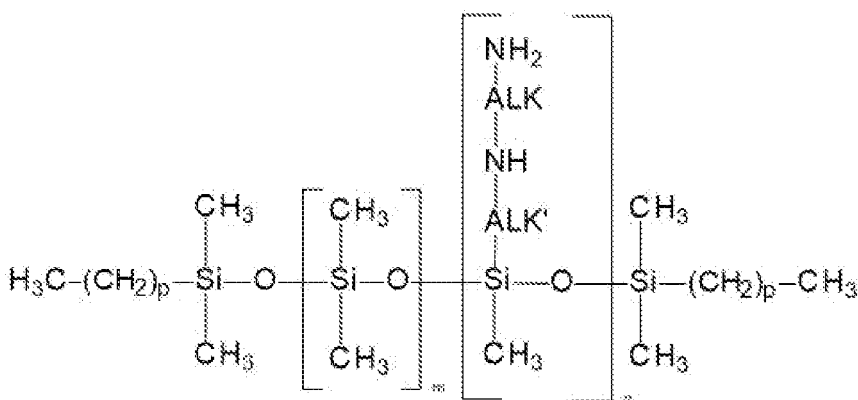
**R<sup>c</sup>** représente un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle, de préférence un atome d'hydrogène ;

**R<sup>e</sup>** représente un groupe hydroxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxy, amino, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylamino ;

**R<sup>f</sup>** représente un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle tel que méthyle, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxy tel que méthoxy, un groupe hydroxy ou -O-(SiR<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-R' avec **R** représentant un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle ou (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxy et **R'** représentant un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxy ou hydroxy, de préférence **R<sup>f</sup>** représente un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxy, ou -O-(SiR<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-R' avec **R** représentant un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle tel que méthyle et **R'** un groupe hydroxy

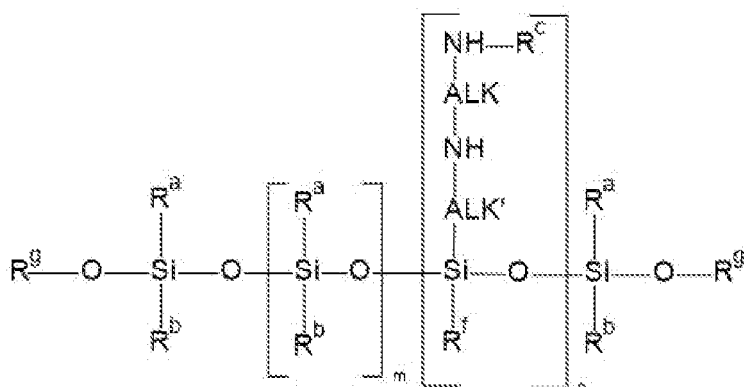
ou (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxy tel que méthoxy;

**ALK** et **ALK'**, identiques ou différents, représentent un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylène, de préférence (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylène tel que éthylène ou propylène ; **n** et **m**, identiques ou différents, représentant un entier supérieur à 2, **p** et **x** sont des entiers supérieur ou égaux à 0, de préférence **p** est compris entre 2 et 20 et plus particulièrement les valeurs de **m**, **n**, **p** et **x** sont telles que le poids moléculaire moyen en poids de la silicone est compris entre 2000 et 700 000, préférentiellement compris entre 5000 et 500 000 ; Préférentiellement les amodiméthicones de formule **(IVe)** sont de formule **(IV'e)** ou **(IV''e)** suivante :



**(IV'e)**

Formule **(IV'e)** dans laquelle **ALK** représente un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylène de préférence éthylène, **ALK'** représente un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylène de préférence propylène, et **m**, **n** et **p** représentent des supérieurs à 2, avec **m**, **n** et **p** tels que la masse moléculaire moyenne en poids du composé est comprise entre 5 000 et 500 000 environ ; de préférence **p** représente un entier compris entre 8 et 20 ;



**(IV''e)**

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

**R<sup>a</sup>**, et **R<sup>b</sup>**, identiques ou différents, de préférence identiques, représentent un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle tel que méthyle, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxy tel que méthoxy, de préférence (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle

tel que méthyle ;

**R<sup>e</sup>** représente un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle, de préférence atome d'hydrogène ;

**R<sup>g</sup>** représente un atome d'hydrogène, ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle ;

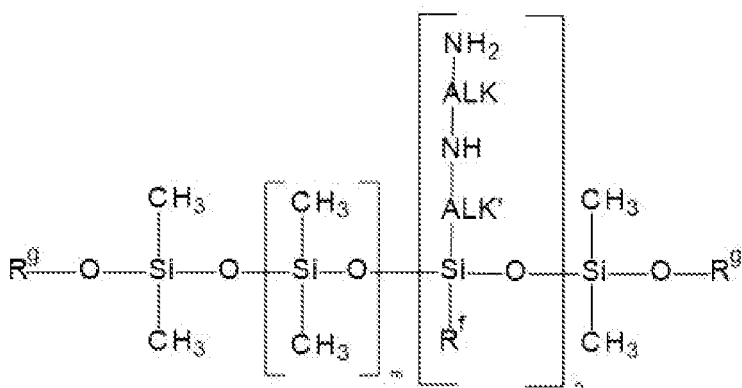
**R<sup>f</sup>** représente un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle tel que méthyle, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxy tel que méthoxy, ou -O-(SiR<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-R' avec **R** représentant un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle tel que méthyle et **R'** un groupe hydroxy ou (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxy tel que méthoxy ;

**ALK** représente un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylène de préférence éthylène ;

**ALK'** représente un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylène de préférence propylène ;

**n** et **m**, identiques ou différents, représentant un entier supérieur à 2, **x** est un entier supérieur ou égal à 0, de préférence les valeurs de **m**, **n** et **x** sont telles que le poids moléculaire moyen en poids de la silicone est compris entre 2000 et 700 000, préférentiellement compris entre 5000 et 500 000.

Encore plus préférentiellement, les amodiméthicones de formule **(IVe)** sont de formule **(IV''e)** suivante :



**(IV''e)**

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

**R<sup>f</sup>**, **R<sup>g</sup>**, **ALK**, **ALK'**, **m** et **n** sont tels que définis pour **(IV''e)**. Les amodiméthicone et triméthylsiloxyamodiméthicone appartenant à la formule **(IV''e)** et à la formule **(IV''''e)** ci-dessus, sont par exemple les amodiméthicone et triméthylsiloxyamodiméthicone de type ADM vendues par la société Wacker-Belsil®, on peut également mentionner les polydiméthylsiloxane a groupements aminoethylaminopropyl, a fonction methoxy et/ou hydroxy et alpha-omega silanols en emulsion aq cationique A 60% (Référence fournisseur : XIAMETER MEM-8299 EMULSION pour DOW CORNING ou Référence fournisseur : BELSIL ADM 4000 E pour WACKER) ; les poly diméthylsiloxane a groupement aminoethyl iminopropyle en microémulsion non ionique a 15% conservée (Référence fournisseur :BELSIL ADM LOG 1) ;

▪ les polyéthers amines notamment connues sous la référence JEFFAMINE de la

société HUNSTMAN ; et notamment : Les polyéthylèneglycol et/ou polypropylèneglycol  $\alpha$ ,  $\omega$ -diamine (à fonction amine en bout de chaîne) comme celles vendues sous les dénominations JEFFAMINE D-230, D-400, D-2000, D-4000, ED-600, ED-9000, ED-2003 ;

- les polytétrahydrofurane (ou polytétraméthylèneglycol)  $\alpha$ ,  $\omega$ -diamine , les polybutadiènes  $\alpha$ ,  $\omega$ -diamine ;

- les dendrimères polyamidoamine (PAMAM) à fonctions amines terminales ;

- les poly(méth)acrylates ou poly(méth)acrylamides porteurs de fonctions amines primaires ou secondaires latérales telles que le poly(3-aminopropyl)méthacrylamide, le poly(2-aminoéthyl) méthacrylate ; et

- leurs mélanges.

[0220] Comme composés polyaminés ayant au moins deux groupes amine primaire et/ou amine secondaire, on utilise de préférence les polydi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylsiloxanes comprenant des groupes amines primaires en bout de chaîne et/ou sur des chaînes latérales.

[0221] Plus préférentiellement les composés aminés sont choisis parmi ceux de formules **(IVb)** et **(IVe)** tels que définis précédemment et encore plus préférentiellement parmi ceux de formules **(IV'b)** et **(IV'e)** tels que définis précédemment. De manière plus préférée, les composés aminés sont choisis parmi ceux de formule **(IV'e)**.

### **Composés hydroxylés**

[0222] Le ou les composé(s) **E** peuvent être choisis parmi b) les composés hydroxylés organiques ou inorganiques, polymériques ou non, de préférence organiques ou siliconés, choisis parmi les composés polyhydroxylés ayant au moins deux groupes hydroxyles.

[0223] Par composé(s) "non polymérique(s)", on entend un ou plusieurs composé(s) qui n'est ou ne sont pas directement obtenu(s) par une réaction de polymérisation de monomères.

[0224] Les composés hydroxylés de l'invention peuvent être organiques ou inorganiques, de préférence organiques.

[0225] Selon une variante avantageuse, les composés hydroxylés sont siliconés, c'est-à-dire qu'ils comportent au moins deux groupes hydroxyles, et au moins une chaîne siloxane.

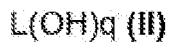
[0226] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les composés hydroxylés sont inorganiques.

[0227] Les composés polyhydroxylés peuvent comprendre d'autres fonctions chimiques non réactives telles que les fonctions esters, amides, cétone, uréthanes. Il est possible d'utiliser un mélange de composés polyhydroxylés distincts tel qu'un mélange de composés polyhydroxylés organiques et inorganiques.

### **Composés hydroxylés non polymériques**

[0228] Selon un mode de réalisation de l'invention, les composés hydroxylés sont non poly-

mériques de formule (II):



Formule (II) dans laquelle :

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

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

**L** étant éventuellement interrompu et/ou terminé par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes choisis parmi O, S, N, Si, C(X), et leurs associations telles que -O-, -O-C(X)-, -N(R)-C(X)-, -Si(R<sub>c</sub>)(R<sub>d</sub>)-O- avec **R** représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle tel que méthyle ; et/ou

**L** étant éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène, ou un groupe choisi parmi R<sub>a</sub>(R<sub>b</sub>)N-, -(X')<sub>a</sub>-C(X)-(X'')<sub>b</sub>-R<sub>a</sub>,

- **X**, **X'** et **X''**, identiques ou différents, représentent un atome d'oxygène, de soufre, ou un groupe N(R<sub>b</sub>) ;

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

- **R<sub>a</sub>** et **R<sub>b</sub>**, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle, ou aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle tel que benzyle, de préférence **R<sub>a</sub>** et **R<sub>b</sub>** représentent un atome d'hydrogène ;

- **R<sub>c</sub>** et **R<sub>d</sub>**, identiques ou différents, représentent un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle, aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle ou (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alcoxy.

[0229] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les composés hydroxylés sont de formule (II) dans laquelle :

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

**L** désigne un radical multivalent (au moins divalent) comprenant de 8 à 30 atomes de carbone et/ou de silicium, de préférence de 10 à 20 atomes de carbone et/ou de silicium, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ou (hétéro)cyclique, saturé ou insaturé,

**L** pouvant en outre être interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène, et/ou comprendre une ou plusieurs fonctions choisies parmi les fonctions amino, éther, thioéther, ester, thioester, cétone, thiocétone, amide et thioamide.

[0230] Selon ce mode de réalisation particulier, le composé polyol est de préférence un composé diol.

[0231] Selon ce mode de réalisation particulier, **L** désigne de préférence un radical mul-

tivalent en C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>, notamment linéaire.

[0232] Préférentiellement, le polyol est un diol en C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>, notamment linéaire, en particulier liposoluble. Avantagusement, la chaîne en C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> est une chaîne hydrocarbonée i.e. formée de carbone et d'hydrogène.

[0233] En particulier, le polyol est un diol linéaire en C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>, notamment en C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>.

[0234] Comme polyol selon ce mode particulier de l'invention, on peut citer le 1,8-octanediol, le 1,10-décanediol, le 1,12-dodécanediol, le 1,14-tétradécanediol, le 1,16-hexadécanediol, le 1,18-octadécanediol.

[0235] De préférence, on utilise le 1,10-décanediol, le 1,12-dodécanediol, le 1,14-tétradécanediol. Préférentiellement, on utilise le 1,12-dodécanediol.

### Composés hydroxylés polymériques

[0236] Selon un mode de réalisation de l'invention, les composés hydroxylés sont polymériques. Les composés hydroxylés polymériques de l'invention peuvent être des homopolymères, copolymères, étoile, combe, brosse et dendritiques à motifs hydroxy. Les polymères peuvent être d'origine naturelle tels que les polysaccharides, les polypeptides, ou synthétique tels que les polymères (méth)acryliques, les polyesters, les polyglycols. Les motifs hydroxy peuvent être présents en tant que groupements terminaux ou pendants.

[0237] Les composés hydroxylés polymériques sont de préférence organiques ou siliconés, plus préférentiellement de formule (V) :



Formule (V) dans laquelle :

**p** représente un nombre entier supérieure ou égal à 2 ;

**POLY** désigne un radical polymérique de préférence carboné ou siliconé ;

**POLY** étant éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes choisis parmi O, S, N, Si, C(X), et leurs associations telles que -O-, -O-C(X)-, -N(R)-C(X)-, -Si(R<sub>c</sub>)(R<sub>d</sub>)-O- avec R représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle tel que méthyle ; et/ou

**POLY** étant éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène, ou un groupe choisi parmi R<sub>a</sub>(R<sub>b</sub>)N-, -(X')<sub>a</sub>-C(X)-(X'')<sub>b</sub>-R<sub>a</sub>,

- **X**, **X'** et **X''**, identiques ou différents, représentent un atome d'oxygène, de soufre, ou un groupe N(R<sub>b</sub>) ;

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

- **R<sub>a</sub>** et **R<sub>b</sub>**, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)alkyle, ou aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle tel que benzyle, de préférence **R<sub>a</sub>** et **R<sub>b</sub>** représentent un atome d'hydrogène ; et

- **R<sub>c</sub>** et **R<sub>d</sub>**, identiques ou différents, représentent un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)alkyle, aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>

)alkyle ou (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)alkoxy.

[0238] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les composés hydroxylés polymériques sont de formule (V) dans laquelle :

**p** représente un nombre entier supérieure ou égal à 2 ;

**POLY** désigne un radical polymérique carboné ou siliconé, **POLY** pouvant en outre renfermer un ou plusieurs hétéroatomes tels que O, N, S, et/ou une ou plusieurs fonctions choisies parmi les fonctions amino, (thio)esters, (thio)cétones, (thio)amides, (thio)urées, (thio)carbamates, et/ou être substitué par un ou plusieurs groupements (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)alkyle, linéaires ou ramifiés, (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)alkoxy, linéaires ou ramifiés, étant entendu que lorsque **POLY** est substitué, les fonctions hydroxy peuvent être portées par le/les substituant(s).

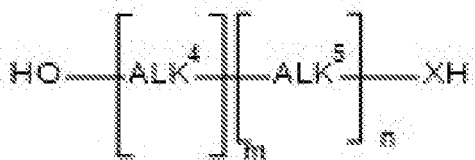
[0239] Le poids moléculaire moyen en poids molaire des composés polymère polyol, tels que ceux de formule (V), est généralement comprise entre 500 et 400000, de préférence entre 500 et 150000.

[0240] De préférence, les composés hydroxylés polymériques peuvent être des polymères (poly)ols, notamment des polyoléfines (poly)ols, des polydi(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylsiloxane (poly)ols, des polyesters (poly)ols.

[0241] De préférence, les (poly)ols sont diols.

[0242] Les polyoléfine (poly)ols peuvent être des polydiènes à extrémités hydroxy, comme par exemples ceux décrits dans FR-A-2782723. Ils peuvent être choisis parmi les (poly)ols issus des homopolymères et des copolymères de polybutadiène, de polyisoprène et de poly(1,3-pentadiène). De préférence, ils ont une masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) inférieure à 7000, de préférence comprise entre 1000 à 5000. On citera en particulier les polybutadiènes hydroxylés commercialisés par la société CRAY VALLEY sous les marques POLY BD R45HTLO, POLY BD R45V, et POLY BD R-20 LM, qui seront utilisés de préférence hydrogénés; ainsi que les (1,2-polybutadiènes) hydrogénés (poly)hydroxylés, tels que le GI3000 de Mn=3100, le GI2000 (Mn=2100) et le GI1000 (Mn=1500) commercialisés par la société Nisso.

[0243] Selon un mode de réalisation de l'invention, les composés hydroxylés polymériques sont des polyoléfines (poly)ols de formule (VI) :



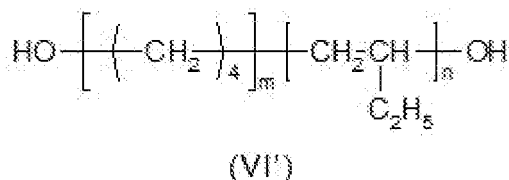
(VI)

Formule (VI) dans laquelle :

**ALK<sup>4</sup>** et **ALK<sup>5</sup>**, identiques ou différents, de préférence différents, représentent un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylène, linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupe hydroxy, thiol, ou amino, de préférence **ALK<sup>4</sup>** représente un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylène linéaire tel que *n*-butylène, et **ALK<sup>5</sup>** représente un groupe (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)alkylène ramifié tel que *i*-butylène ;

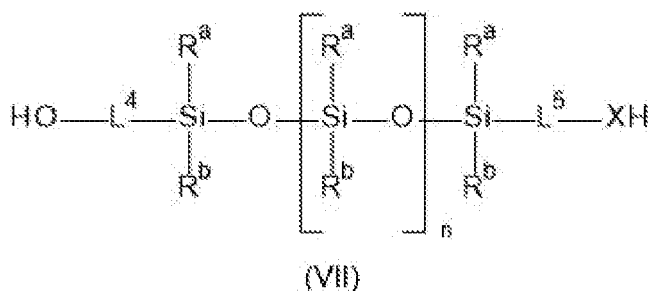
**X** représente un atome d'oxygène, de soufre ou un groupe N(**Ra**) avec **Ra** représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle, de préférence **X** représente un atome d'oxygène ou de soufre, plus préférentiellement un atome d'oxygène, et **n** et **m**, identiques ou différents, représentent un entier, avec **n + m** représentant un entier supérieur ou égal à 1.

[0244] Parmi les polyoléfines à extrémités hydroxy de formule (VI), on peut citer préférentiellement les polyoléfines, homopolymères ou copolymères, à extrémités α,ω hydroxy tels que les polyisobutylènes à extrémités α,ω hydroxy et les copolymères de formule (VI') :



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

[0245] Les polydi(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylsiloxane (poly)ols sont particulièrement choisis parmi ceux de formule (VII) :



Formule (VII) dans laquelle :

**R<sup>a</sup>**, et **R<sup>b</sup>**, identiques ou différents, de préférence identiques, représentent un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy, amino ou thiol, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkoxy tel que méthoxy, aryle tel que phényle, aryloxy tel que phénoxy, aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle tel que benzyle, ou aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxy tel que benzoxy, de préférence (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle tel que méthyle,

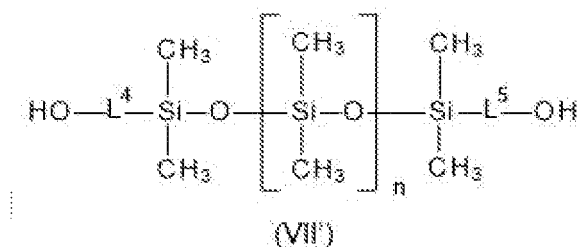
**n** représente un entier supérieur ou égal à 1 et plus particulièrement la valeur de n est telle que le poids moléculaire moyen en poids de la silicone va de 500 à 55 000 ; parti-

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

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

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

[0246] De préférence, les polydiméthylsiloxane (poly)ols sont choisis parmi ceux de formule (VII') :



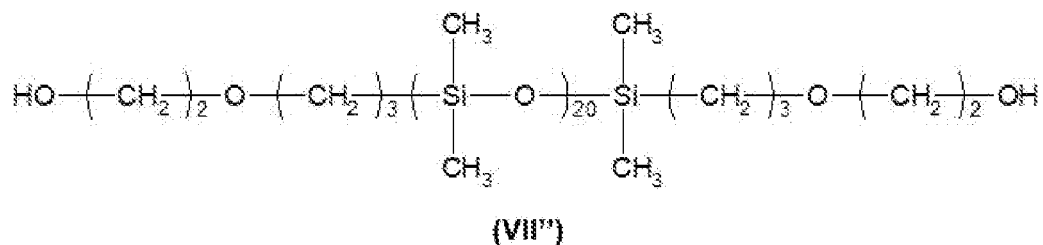
Formule (VII') dans laquelle :

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

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

[0247] On peut utiliser comme polydiméthylsiloxane diols ceux vendus sous les dénominations KF-6000, KF-6001, KF-6002, KF-6003 par la société Shin-Etsu Chemicals.

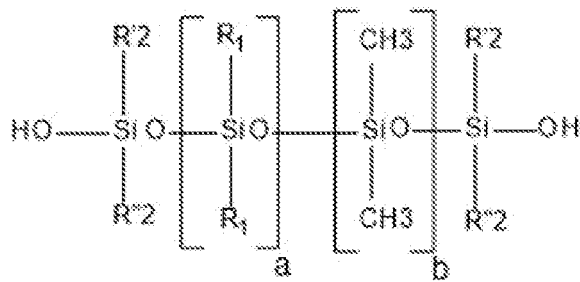
[0248] On utilise de préférence le polydiméthylsiloxane diol de formule (VII'') :



[0249] On peut également utiliser les diméthiconols qui sont des polydiméthylsiloxanes ayant des fonctions OH terminales. On peut citer par exemple celle vendues sous la dénomination « XIAMETER PMX-1502 FLUID » par la société Dow Corning.

[0250] Selon une forme particulière de l'invention, le ou les composé(s) hydroxylé(s) po-

lymérique(s) désignent les composés de formule **(IIIa)** suivante :



**(IIIa)**

Formule **(IIIa)** dans laquelle :

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

**R'<sub>2</sub>** et **R''<sub>2</sub>** représentent indépendamment un groupe alkyl ayant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence 1 à 4 atomes de carbone, notamment 1 à 2 atomes de carbone comme un méthyl ;

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

[0251] Parmi les silicones de formule **(IIIa)**, on peut citer les polydiméthylsiloxanes (PDMS) à fonctions terminales hydroxy telles que les composés vendus par la société Shin Etsu sous la dénomination KF-9701 ou X-21-5841, ou ceux vendus par la société Sigma Aldrich sous la référence 481939 (Mn ~550, ~25 cSt), 481955 (~65 cSt), ou 481963 (~750 cSt). On peut également citer les composés vendus par la société Gelest sous la dénomination DMS-S12 (16~32 cSt), DMS-S15 (45-85 cst), DMS-S21 (90-120 cst), DMS-S27 (700-800 cst) ou DMS-S31 (~1000 cSt).

[0252] Selon un mode de réalisation préféré, la ou les silicones de formule **(IIIa)** employées dans le cadre de l'invention sont choisies parmi les composés de formule **(IIIa)** dans laquelle :

**R<sub>1</sub>** représente indépendamment un groupe alkyl ayant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone et plus particulièrement de 1 à 2 atomes de carbone tel qu'un méthyl ;

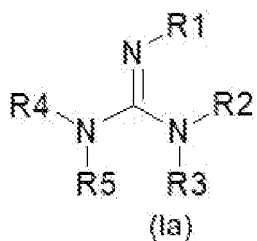
[0253] **R'<sub>2</sub>** et **R''<sub>2</sub>** représentent indépendamment un groupe alkyl ayant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence un groupe alkyl ayant de 1 à 4 atomes de carbone et plus particulièrement de 1 à 2 atomes de carbone tel que méthyl ;

- [0254] **b** désigne un nombre entier allant de 0 à 10, **a** désigne un nombre entier allant de 0 à 5, avec  $a+b \geq 4$ .
- [0255] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention les composés hydroxylés sont choisis parmi les composés polymère de type polymères hyperbranchés et dendrimères.
- [0256] Les "polymères hyperbranchés" sont des constructions moléculaires ayant une structure ramifiée, en général autour d'un cœur. Leur structure est en règle générale exempte de symétrie. En effet, les unités de base ou monomères ayant servi à la construction du polymère hyperbranché peuvent être de natures différentes et leur répartition est irrégulière. Les branches du polymère peuvent être de natures et de longueurs différentes. Le nombre d'unités de base, ou monomères, peut être différent suivant les différentes ramifications. Tout en étant asymétriques, les polymères hyperbranchés peuvent posséder une structure extrêmement ramifiée, autour d'un cœur ; des couches ou générations successives de ramifications ; une couche de chaînes terminales.
- [0257] Les polymères hyperbranchés sont généralement issus de la polycondensation d'un ou plusieurs monomères  $AB_x$ , A et B étant des groupements réactifs susceptibles de réagir ensemble, x étant un entier supérieur ou égal à 2, mais d'autres procédés de préparation peuvent être envisagés.
- [0258] Les polymères hyperbranchés se caractérisent par leur degré de polymérisation  $DP = 1-b$ , b étant le pourcentage de fonctions, non terminales, de B qui n'ont pas réagi avec un groupement A.
- [0259] La condensation étant non systématique, au contraire de la synthèse de dendrimères (voir infra), le degré de polymérisation est inférieur à 100%. On peut faire réagir un groupement terminal T sur le polymère hyperbranché pour obtenir une fonction particulière en extrémité de chaînes.
- [0260] Plusieurs polymères hyperbranchés peuvent être associés entre eux, par une liaison covalente ou un autre type de liaison, par l'intermédiaire de leurs groupes terminaux. De tels polymères, dits pontés, entrent dans la définition des polymères hyperbranchés selon la présente invention.
- [0261] De nombreux polymères hyperbranchés et dendrimères ont déjà été décrits. On peut se reporter par exemple à : D. A. Tomalia et al, *Angew. Chem. Int. Engl.* 29 138-175 (1990) ; N. Ardoin et D. Astruc, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 132, 875-909 (1995); B. I. Voit, *Acta Polymer*, 46, 87-99 (1995).
- [0262] De tels polymères sont décrits en particulier dans B.I. Voit, *Acta Polymer*, 46, 87-99 (1995) ; EP-682059 ; WO-9614346 ; WO-9614345 ; WO-9612754. Plusieurs polymères hyperbranchés peuvent être associés entre eux, par une liaison covalente ou un autre type de liaison, par l'intermédiaire de leurs groupes terminaux.

- [0263] De tels polymères dits pontés ou « bridged » entrent dans la définition des polymères hyperbranchés selon la présente invention.
- [0264] Les "dendrimères" sont des macromolécules constituées de monomères qui s'associent suivant un processus arborescent autour d'un cœur central plurifonctionnel.
- [0265] Les dendrimères présentent donc une structure fractale (ou molécule fractale), constituée d'un cœur, un nombre déterminé de génération de branches (ou fuseaux), de cavités internes provenant desdites ramifications de la molécule, et de fonctions terminales.
- [0266] Les dendrimères sont structurellement des polymères et oligomères hautement ramifiés ayant une structure chimique bien définie.
- [0267] Des dendrimères peuvent se présenter sous la forme d'un ensemble de molécules de même génération, ensembles dits monodisperses ; ils peuvent également se présenter sous la forme d'ensembles de générations différentes, dits polydisperses. La définition des dendrimères selon la présente invention inclut des ensembles monodisperses aussi bien que polydisperses de dendrimères.
- [0268] Les générations de branches sont constituées d'unités structurelles, qui sont identiques pour une même génération de branches et qui peuvent être identiques ou différentes pour des générations de branches différentes. L'ensemble des points de jonction des branches de mêmes génération sont situés à une égale distance du coeur correspond à une génération.
- [0269] Les générations de branches s'étendent radialement en une progression géométrique à partir du cœur. Les groupes terminaux d'un dendrimère de la N<sup>ième</sup> génération sont les groupes fonctionnels terminaux des branches de la N<sup>ième</sup> génération ou appelé génération terminale.
- [0270] La définition des dendrimères donnée supra inclut des molécules à ramifications symétriques ; elle inclut également des molécules à ramification non symétrique, comme par exemple les dendrimères dont les branches sont des groupements lysine, dans lesquels le branchement d'une génération de fuseaux sur la précédente se fait sur les amines  $\alpha$  et  $\epsilon$  de la lysine, ce qui conduit à une différence dans la longueur des fuseaux des différentes ramifications.
- [0271] Les dendrimères sont également appelés polymères denses en étoiles, ou "dense star polymer", les polymères éclatés en étoile, ou "starburst polymer", les dendrimères en baguette, ou "rod-shaped dendrimer", sont inclus dans la présente définition des dendrimères. Les molécules dénommées arborols et molécules en cascade entrent également dans la définition des dendrimères selon la présente invention.
- [0272] Par ailleurs, plusieurs dendrimères peuvent être associés entre eux, par une liaison covalente ou un autre type de liaison, par l'intermédiaire de leurs groupes terminaux pour donner des entités connues sous le nom de "dendrimères pontés", "agrégats de

dendrimères" ou "bridged dendrimer". De telles entités sont incluses dans la définition des dendrimères selon la présente invention.

- [0273] Des dendrimères peuvent se présenter sous la forme d'un ensemble de molécules de même génération, ensembles dits monodisperses ; ils peuvent également se présenter sous la forme d'ensembles de générations différentes, dits polydisperses. La définition des dendrimères selon la présente invention inclut des ensembles monodisperses aussi bien que polydisperses de dendrimères.
- [0274] Dans les cas où le procédé selon l'invention met en œuvre un ou plusieurs composé(s) **E** choisi(s) parmi les composés hydroxylés tels que définis précédemment, le procédé pourra avantageusement mettre en œuvre un ou plusieurs catalyseurs aminés, le ou les catalyseurs aminés étant de préférence présent(s) dans la ou les composition(s) comprenant le ou les composé(s) **E**.
- [0275] Le ou les catalyseurs aminés peuvent être choisis parmi les catalyseurs à fonction amine tertiaire ou à fonction aminidine ou à fonction guanidine.
- [0276] Les catalyseurs à fonction amine tertiaire, peuvent être choisis parmi la triéthylamine, la diisopropyléthylamine, la tri-n-propylamine, la tri-n-butylamine, la méthyldibutylamine, la N-méthylcyclohexylamine, la N,N-diméthylcyclohexylamine, l'éthyldiisopropylamine, la N,N-diéthylcyclohexylamine, la pyridine, la diméthylamino-4 pyridine, la N-méthylpipéridine, la N-éthylpipéridine, la N-n-butylpipéridine, la 1,2-diméthylpipéridine, la N-méthylpyrrolidine, la 1,2-diméthylpyrrolidine, la diméthylaniline, la picoline, la N,N-diméthylbenzylamine, l'éther bis-2-diméthylaminoéthylique, la N,N,N',N',N''-pentaméthyl-diéthylène-triamine, , la N,N,N',N'-tétraméthyléthylène-diamine, la N-méthyl morpholine, la N-éthyl morpholine, le 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane et leurs mélanges.
- [0277] On utilise de préférence la diisopropyléthylamine.
- [0278] Les catalyseurs à fonction amidine sont par exemple le 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-ène (ou DBN), le 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène (ou DBU).
- [0279] Les catalyseurs à fonction guanidine peuvent être choisis parmi les composés de formule (Ia) suivante :



dans laquelle R1, R2, R3, R4, R5 représentent, indépendamment, un atome

d'hydrogène ou un radical alkyle ou alcényle inférieur en C1-C4, linéaire ou ramifié, lorsque R1, R2 et R3 et R4 représentent un atome d'hydrogène, R5 peut également désigner un radical acétyl ;; carboxamide ; méthoxy ; éthoxy ; 1,2,4-triazolyl ; cyclopentyl ; méthoxycarbonyl ; éthoxycarbonyl ;; phényle; benzyle ; thiazolidone ; benzimidazole ; benzoxazole ; benzothiazole ; ou C(=NH)-NR6R7 dans lequel R6 et R7 désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical alkyle inférieur en C1-C4, linéaire ou ramifié,; ou encore un radical phényle, lorsque R1=R2=R3=H, R4 et R5 peuvent également former, avec l'atome d'azote qui les porte, un cycle pyrrolidine, pipéridine, pyrazole ou 1,2,4-triazole, lorsque R1=R2=H, et R4=H ou méthyle, R3 et R5 peuvent également former ensemble un cycle à 5 chaînons contenant éventuellement un groupe oxo, et leurs sels organiques ou minéraux.

- [0280] Comme sels, on peut citer les sels de chlorhydrate, sulfate, sulfamate, carbonate, bicarbonate, phosphate, acétate.
- [0281] Parmi les composés de formule (Ia), on peut notamment citer les composés suivants : la guanidine, l'aminoguanidine, la 1-acétylguanidine, la guanylurée, la phénylguanidine, la 1,1-diméthylguanidine, la 1-éthylguanidine, la 1,1-diéthylguanidine, la créatine, l'agmatine, le biguanide, le N-méthyl biguanide, le N-éthyl biguanide, le N-propyl biguanide, le N-butylbiguanide, le 1,1-diméthylbiguanide, le 1-phénylbiguanide, la 1,1,3,3-tétraméthylguanidine, la 2-tert-butyl-1,1,3,3-tétraméthylguanidine, la 1H-pyrazole-1-carboximidine, le 5-hydroxy-3-méthyl-1H-pyrazole-1-carboximidamide, le 3,5-diamino-1H-1,2,4-triazole-1-carboximidamide, la 2-guanidone-4-thiazolidone, le 2-guanidinobenzimidazole, le 2-guanidinobenzoxazole, le 2-guanidinobenzothiazole, la 1,1,3,3-Tetraméthylguanidine (ou TMG), le 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ène (ou TBD), le 7-Méthyl-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ène (ou MTBD).

### **Composés thiolés**

- [0282] Le ou les composé(s) **E** peuvent être choisis parmi c) les composés thiolés, organiques ou inorganiques, polymériques ou non, de préférence organiques ou siliconés, choisis parmi les composés polythiolés ayant au moins deux groupes thiols.
- [0283] Par composé(s) "non polymérique(s)", on entend un ou plusieurs composé(s) qui n'est ou ne sont pas directement obtenu(s) par une réaction de polymérisation de monomères.
- [0284] Les composés thiolés de l'invention peuvent être organiques ou inorganiques, de préférence organiques.
- [0285] Selon une variante avantageuse, les composés thiolés sont siliconés, c'est-à-dire qu'ils comportent au moins deux groupes thiols et au moins une chaîne siloxane.
- [0286] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le ou les composé(s)

thiolé(s) sont inorganiques. On peut citer par exemple les silicones polythiols et les silices polythiols.

[0287] Les composés thiolés de l'invention peuvent être liposolubles ou non.

[0288] Par composé "liposoluble", on entend un composé soluble ou miscible à au moins 1 % en poids dans l'isododécane à 25 °C.

### Composés thiolés non polymériques

[0289] Selon un mode de réalisation de l'invention, les composés thiolés, sont non polymériques de formule (IIA):



Formule (IIA) dans laquelle :

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

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

**L** étant éventuellement interrompu et/ou terminé par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes choisis parmi O, S, N, Si, C(X), et leurs associations telles que -O-, -O-C(X)-, -N(R)-C(X)-, -Si(R<sub>c</sub>)(R<sub>d</sub>)-O- avec **R** représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle tel que méthyle ; et/ou

**L** étant éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène, ou un groupe choisi parmi R<sub>a</sub>(R<sub>b</sub>)N-, -(X')<sub>a</sub>-C(X)-(X'')<sub>b</sub>-R<sub>a</sub>,

- **X**, **X'** et **X''**, identiques ou différents, représentent un atome d'oxygène, de soufre, ou un groupe N(R<sub>b</sub>) ;

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

- **R<sub>a</sub>** et **R<sub>b</sub>**, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle, ou aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle tel que benzyle, de préférence **R<sub>a</sub>** et **R<sub>b</sub>** représentent un atome d'hydrogène ;

[0290] - **R<sub>c</sub>** et **R<sub>d</sub>**, identiques ou différents, représentent un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle, aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle ou (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alcoxy.

[0291] Selon ce mode de réalisation, le composé polythiol est de préférence un composé dithiol.

[0292] Selon ce mode de réalisation, **L** désigne de préférence un radical multivalent en C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>, notamment linéaire. Préférentiellement, le polythiol est un dithiol en C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>, notamment linéaire. Avantageusement, la chaîne en C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> est une chaîne hydrocarbonée i.e. formée de carbone et d'hydrogène. En particulier, le polythiol liposoluble

est un dithiol linéaire en C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>, notamment en C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>.

- [0293] Comme polythiol de formule **(IIA)**, on peut citer le 1,8-octanedithiol, le 1,10-décanedithiol, le 1,12-dodécanedithiol, le 1,14-tétradécanedithiol, le 1,16-hexadécanedithiol, le 1,18-octadécanedithiol.
- [0294] De préférence, on utilise le 1,10-décanedithiol, le 1,12-dodécanedithiol, le 1,14-tétradécanedithiol. Préférentiellement, on utilise le 1,12-dodécanedithiol.
- [0295] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les composés thiolés, sont non polymériques de formule **(IB)** :
- W(SH)<sub>n</sub> (IB)**
- Formule **(IB)** dans laquelle :
- n** désigne un entier supérieur ou égal à 2, de préférence allant de 2 à 10, de préférence allant de 2 à 5 et **W** désigne un radical multivalent (au moins divalent) C<sub>2</sub>-C<sub>80</sub> linéaire ou ramifié ou (hétéro)cyclique, saturé, un radical aromatique, un radical cyclique hétéroaromatique, **W** pouvant en outre contenir un ou plusieurs hétéroatomes tels que O, N, S, et/ou une ou plusieurs fonctions choisies parmi les fonctions esters, cétones, amides, urées, de préférence esters, cétones et/ou être substitué par un ou plusieurs groupements alkyles C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> linéaires ou ramifiés, alcoxy C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> linéaires ou ramifié, étant entendu que lorsque le radical **W** est substitué, les fonctions thiols peuvent être portées par le/les substituant(s).
- [0296] Par radical cyclique on entend un radical monocyclique saturé, hydrocarboné ou hétérocyclique, un radical polycyclique saturé ou aromatique par exemple biphenyl ou des cycles condensés comme par exemple le radical naphthyl.
- [0297] La masse molaire des composés de formule **(IB)** va généralement de 90 à 1500.
- [0298] Selon un premier mode de réalisation plus particulier, les composés thiolés de formule **(IB)** sont tels que n=2 et **W** désigne un radical divalent saturé hydrocarboné C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> linéaire ou ramifié, de préférence C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> linéaire ou ramifié.
- [0299] Selon ce premier mode de réalisation plus particulier, les composés thiolés peuvent être choisi(s) parmi : le 1,2-ethanedithiol, le 1,2-propanedithiol, le 1,3-propanedithiol, le 1,4-butanedithiol, le 1,6-hexanedithiol, le 1,7-heptanedithiol, le 1,8-octanedithiol, le 1,9-nonanedithiol, le 1,10-decanedithiol, le 1,12-dodecanedithiol, le 2,2-diméthyl-1,3-propanedithiol, le 3-méthyl-1,5-pentanedithiol, le 2-méthyl-1,8-octanedithiol.
- [0300] Selon un deuxième mode de réalisation plus particulier, les composés thiolés de formule **(IB)** est(sont) tel(s) que **n** = 3 et **W** désigne un radical trivalent hydrocarboné saturé C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> linéaire ou ramifié, de préférence C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> linéaire ou ramifié.
- [0301] Selon ce deuxième mode de réalisation plus particulier, les composés thiolés peuvent être choisis parmi le 1,1,1-tris(mercaptométhyl)ethane, le

2-ethyl-2-mercaptomethyl-1,3-propanedithiol, le 1,2,3-propanetrithiol.

- [0302] Selon un troisième mode de réalisation plus particulier, les composés thiolés de formule **(IB)** sont tels que  $n = 2$  ou  $3$  et **W** désigne un radical divalent ou trivalent saturé hydrocarboné  $C_3-C_{20}$  linéaire ou ramifié, de préférence  $C_2-C_{12}$  linéaire ou ramifié, ledit radical renfermant un ou plusieurs hétéroatome(s) non adjacents choisis parmi O, S.
- [0303] Selon ce troisième mode de réalisation plus particulier, les composés thiolés peuvent être choisis parmi :
- [0304] les éthers et sulfures de bis mercaptoalkyle en  $C_2-C_{12}$  tels que le bis(2-mercaptoethyl)ether, le bis(2-mercaptoethyl)sulfure, bis-(2-mercaptoethylthio-3-mercaptopropane)sulfide ;
- [0305] les alcanes ( $C_1-C_5$ ) bis (2-mercapto alkyl ( $C_1-C_3$ )thio) ou mercaptoalcanes ( $C_1-C_5$ ) bis (2-mercapto alkyl ( $C_1-C_3$ )thio) comme par exemple le bis(2-mercaptoethylthio)methane, le 1,2-bis(2-mercaptoethylthio)ethane, le 1,3-bis(2-mercaptoethylthio)propane, le 1,2-bis(2-mercaptoethylthio)propanethiol, le 1,2-bis(2-mercaptoethyl)thio-3-mercaptopropane, le 1,2,3-tris(2-mercapto ethylthio) propane.
- [0306] De préférence, selon ce troisième mode de réalisation plus particulier, les composés thiolés sont choisis parmi le 1,2-bis(2-mercaptoethylthio)propanethiol, le 1,2,3-tris(2-mercapto ethylthio) propane, le tetrakis(2-mercaptoethylthiométhyl) méthane.
- [0307] Selon un quatrième mode de réalisation plus particulier, les composés thiolés de formule **(IB)** sont tels que  $n$  désigne un entier supérieur ou égal à 2 et **W** désigne un radical multivalent (au moins divalent) hydrocarboné saturé  $C_3-C_{20}$  linéaire ou ramifié, de préférence  $C_2-C_{12}$  linéaire ou ramifié, ledit radical renfermant au moins une fonction ester.
- [0308] Selon ce quatrième mode de réalisation plus particulier, les composés thiolés peuvent être choisis parmi :
- les esters de polyols (glycols, triols, tetraols, pentaols, hexaols) et d'acide mercapto-carboxylique en  $C_1-C_6$  tels que l'ethylene glycol bis(2-mercaptoacetate), l'ethylene glycol bis(3-mercaptopropionate), l'ethylene glycol bis(thioglycolate), le trimethylolpropane tris (thioglycolate), le trimethylolpropane tris (beta-mercaptopropionate), le pentaerythritol tetrakis (thioglycolate), le pentaerythritol tetrakis (.beta.-mercaptopropionate), le dipentaerythritol hexakis (.beta.-mercaptopropionate), le trimethylolpropane tris(2-mercaptoacetate), le trimethylolpropane tris(3-mercaptopropionate), le pentaerythritol tetrakis(2-mercaptoacetate), le pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate), le pentaerythritol tetrakis(3-mercaptobutanate), le dipentaerythritol hex-3-mercaptopropionate,

- [0309] De préférence, selon ce quatrième mode de réalisation plus particulier, les composés thiolés sont choisis parmi le triméthylolpropane tris(2-mercaptoacetate), le triméthylolpropane tris(3-mercaptopropionate), le pentaérythritol tetrakis(2-mercaptoacetate), le pentaérythritol tetrakis(3-mercaptopropionate), le pentaérythritol tetrakis(3-mercaptobutanate), le dipentaérythritol hex-3-mercaptopropionate.
- [0310] De façon particulièrement préférée, le composé thiolé est le pentaérythritol tetrakis(3-mercaptopropionate).
- [0311] Selon un cinquième mode de réalisation plus particulier, les composés thiolés de formule **(IB)** sont tels que  $n = 4$  et **W** désigne un radical tétravalent hydrocarboné saturé  $C_4-C_{20}$ , de préférence  $C_8-C_{14}$ , ramifié interrompu par un ou plusieurs atomes de soufre non adjacents.
- [0312] Selon ce cinquième mode de réalisation plus particulier, les composés thiolés peuvent être choisis parmi le tétrakis(2-mercaptoethylthiomethyl) méthane, le bis-(2-mercaptoethylthio-3-mercaptopropane)sulfure.
- [0313] Selon un sixième mode de réalisation plus particulier, les composés thiolés de formule **(IB)** est(sont) tel(s) que  $n = 2$  et **W** désigne un radical divalent cyclique hydrocarboné renfermant éventuellement un ou plusieurs atomes de soufre non adjacents, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles  $C_1-C_{10}$  linéaires ou ramifiés.
- [0314] Selon ce sixième mode de réalisation plus particulier, les composés thiolés peuvent être choisis parmi le 1,4-cyclohexane dithiol, le 1,4-bis(mercaptomethyl) cyclohexane, le 1,1-cyclohexane dithiol, le 1,2-cyclohexane dithiol, le 1,1-bis(mercaptomethyl)cyclohexane, le 2,5-dimercapto-1,4-dithiane.
- [0315] Selon un septième mode de réalisation plus particulier, les composés thiolés de formule **(IB)** sont tels que  $n = 3$  et **W** désigne un radical cyclique de type isocyanurate substitué.
- [0316] Selon ce septième mode de réalisation plus particulier, les composés thiolés peuvent être choisis parmi les polythiols de la classe isocyanurates décrits dans les brevets US 3,676,440 et US20110230585 tel que tris((mercaptopropionyloxy)-ethyl)isocyanurate.
- [0317] Selon un huitième mode de réalisation plus particulier, les composés thiolés de formule **(IB)** sont tels que  $n = 2$  ou 3 ou 4 et **W** désigne un radical aromatique éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux identiques ou différents de type  $(C_1 - C_{10})$ alkyle,  $(C_1-C_{10})$ alcoxy, étant entendu que lorsque le radical **W** est substitué, les fonctions thiols peuvent être portées par le/les substituants(s).
- [0318] Selon ce huitième mode de réalisation plus particulier, les composés thiolés peuvent être choisis parmi :
- le 1,2-dimercaptobenzene, le 1,3-dimercaptobenzene,
  - le 1,4-dimercaptobenzene, le 1,2-bis(mercaptomethyl)benzene,

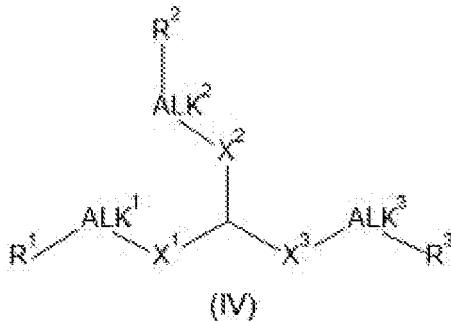
le 1,3-bis(mercaptomethyl)benzene,  
le 1,4-bis(mercaptomethyl)benzene,  
le 1,2-bis(2-mercaptoethyl)benzene,  
le 1,3-bis(2-mercaptoethyl)benzene,  
le 1,4-bis(2-mercaptoethyl)benzene,  
le 1,2-bis(2-mercaptoethyleneoxy)benzene,  
le 1,3-bis(2-mercaptoethyleneoxy)benzene,  
le 1,4-bis(2-mercaptoethyleneoxy)benzene,  
le 1,2,3-trimercaptobenzene,  
le 1,2,4-trimercaptobenzene,  
le 1,3,5-trimercaptobenzene,  
le 1,2,3-tris(mercaptomethyl)benzene,  
le 1,2,4-tris(mercaptomethyl)benzene,  
le 1,3,5-tris(mercaptomethyl)benzene,  
le 1,2,3-tris(2-mercaptoethyl)benzene,  
le 1,2,4-tris(2-mercaptoethyl)benzene,  
le 1,3,5-tris(2-mercaptoethyl)benzene,  
le 1,2,3-tris(2-mercaptoethyleneoxy)benzene,  
le 1,2,4-tris(2-mercaptoethyleneoxy)benzene,  
le 1,3,5-tris(2-mercaptoethyleneoxy)benzene,  
le 1,2,3,4-tetramercaptobenzene,  
le 1,2,3,5-tetramercaptobenzene,  
le 1,2,4,5-tetramercaptobenzene,  
le 1,2,3,4-tetrakis(mercaptomethyl)benzene,  
le 1,2,3,5-tetrakis(mercaptomethyl)benzene,  
le 1,2,4,5-tetrakis(mercaptomethyl)benzene,  
le 1,2,3,4-tetrakis(2-mercaptoethyl)benzene,  
le 1,2,3,5-tetrakis(2-mercaptoethyl)benzene,  
le 1,2,4,5-tetrakis(2-mercaptoethyl)benzene,  
le 1,2,3,4-tetrakis(2-mercaptoethyleneoxy)benzene,  
le 1,2,3,5-tetrakis(2-mercaptoethyleneoxy)benzene,  
le 1,2,4,5-tetrakis(2-mercaptoethyleneoxy)benzene,  
le 2,2'-dimercaptobiphenyl,  
le 4,4'-dimercaptobiphenyl,  
le 4,4'-dimercaptobibenzyl,  
le 2,5-toluenedithiol,  
le 3,4-toluenedithiol,  
le 1,4-naphthalenedithiol,

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

[0319] Selon ce huitième mode de réalisation plus particulier, les composés thiolés peuvent être choisis parmi le 1,2,3-trimercaptobenzene, le 1,2,4-trimercaptobenzene, le 1,3,5-trimercaptobenzene, le 1,2,3-tris(mercaptomethyl)benzene, le 1,2,4-tris(mercaptomethyl)benzene, le 1,3,5-tris(mercaptomethyl)benzene, le 1,2,3-tris(2-mercaptoethyl)benzene, le 1,2,4-tris(2-mercaptoethyl)benzene, le 1,3,5-tris(2-mercaptoethyl)benzene, le 1,2,3-tris(2-mercaptoethyleneoxy)benzene, le 1,2,4-tris(2-mercaptoethyleneoxy)benzene, le 1,3,5-tris(2-mercaptoethyleneoxy)benzene, le 1,2,3,4-tetramercaptobenzene, le 1,2,3,5-tetramercaptobenzene, le 1,2,4,5-tetramercaptobenzene, le 1,2,3,4-tetrakis(mercaptomethyl) benzene, le 1,2,3,5-tetrakis(mercaptomethyl) benzene, le 1,2,4,5-tetrakis(mercaptomethyl) benzene, le 1,2,3,4-tetrakis(2-mercaptoethyl) benzene, le 1,2,3,5-tetrakis(2-mercaptoethyl) benzene, le 1,2,4,5-tetrakis(2-mercaptoethyl) benzene, le 1,2,3,4-tetrakis(2-mercaptoethyleneoxy) benzene, le 1,2,3,5-tetrakis(2-mercaptoethyleneoxy) benzene, le 1,2,4,5-tetrakis(2-mercaptoethyleneoxy) benzene, le 1,2,3-tris(2-mercaptoethylthio)benzene, le 1,2,4-tris(2-mercaptoethylthio) benzene, le 1,3,5-tris(2-mercaptoethylthio) benzene, le 1,2,3,4-tetrakis(2-mercaptoethylthio) benzene, le 1,2,3,5-tetrakis(2-mercaptoethylthio) benzene, le 1,2,4,5-tetrakis(2-mercaptoethylthio) benzene, le 3,4-thiophenedithiol.

[0320] Selon un neuvième mode de réalisation plus particulier, les composés thiolés de formule **(IB)** sont tels que  $n = 2$  ou 3 ou 4 et **W** désigne un triglycéride d'acide gras ou une huile végétale, éventuellement substitués, étant entendu que lorsque le radical **W** est substitué, les fonctions thiols peuvent être portées par le/les substituants(s).

[0321] Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, les composés thiolés sont choisis parmi les dérivés de triglycérides d'acides gras thiolés, tels que ceux de formule **(IV)** ci-après :



Formule **(IV)** dans laquelle :

**R<sup>1</sup>**, **R<sup>2</sup>** et **R<sup>3</sup>**, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe thiol ;

**ALK<sup>1</sup>**, **ALK<sup>2</sup>**, et **ALK<sup>3</sup>**, identiques ou différents, représentent un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>)alkylène éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes thiol ;

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

[0322] De préférence les composés de formule **(IV)** sont tels que :

**R<sup>1</sup>**, **R<sup>2</sup>** et **R<sup>3</sup>**, représentent un atome d'hydrogène ;

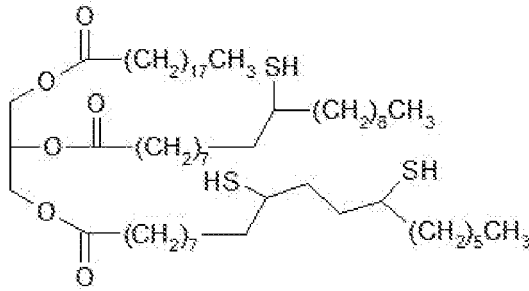
**ALK<sup>1</sup>** représente un groupe (C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub>)alkylène, particulièrement (C<sub>14</sub>-C<sub>20</sub>)alkylène, de préférence linéaire ;

**ALK<sup>2</sup>** représente un représente un groupe (C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub>)alkylène, particulièrement (C<sub>14</sub>-C<sub>20</sub>)alkylène, de préférence linéaire, substitué par un ou plusieurs groupes thiols ;

**ALK<sup>3</sup>** représente un groupe (C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub>)alkylène, particulièrement (C<sub>14</sub>-C<sub>20</sub>)alkylène, de préférence linéaire, substitué par un ou plusieurs groupes thiols, de préférence deux groupes thiols ;

**X<sup>1</sup>**, **X<sup>2</sup>** et **X<sup>3</sup>** identiques, représentent un groupe -C(O)-O- ou -O-C(O)- ;

[0323] Plus préférentiellement les dérivés de triglycérides d'acides gras thiolés sont ceux de formule **(IV')** suivante :



(IV)

- [0324] Selon cet autre mode de réalisation particulier, les composés thiolés peuvent être choisis parmi: les triglycérides d'acides gras ou les huiles végétales modifiées par des groupes thiols par réaction chimique comme par exemple les huiles de soja thiolées et les huiles de sojahydroxylées et thiolées notamment les produits polymercaptan® de la société Chevron Phillips tel que le polymercaptan 358 (mercaptanised soybean oil) et le polymercaptan 407 (mercapto hydroxy soybean oil)
- [0325] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les composés thiolés, sont choisis parmi les composés polythiolés ayant plusieurs groupes thiol, et ayant un poids moléculaire moyen en poids allant de 500 à 1 000 000, de préférence allant de 500 à 500 000, et préférentiellement allant de 500 à 100 000.
- [0326] Selon cette variante, on préférera les composés de formule **(IB)** pour lesquels **n** désigne un entier supérieur ou égal à 3, de préférence allant de 3 à 10 et plus préférentiellement allant de 3 à 5.
- [0327] De préférence, selon cette variante, les composés thiolés sont choisis parmi les composés du second mode de réalisation plus particulier ; ou parmi les composés du troisième mode de réalisation plus particulier ; ou parmi les composés du quatrième mode de réalisation plus particulier comme en particulier le triméthylolpropane tris(2-mercaptoacetate), le triméthylolpropane tris(3-mercaptopropionate), le pentaerythritol tetrakis(2-mercaptoacetate), le pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate), le pentaerythritol tetrakis(3-mercaptobutanate), le dipentaerythritol hex-3-mercaptopropionate ; ou parmi les composés du cinquième mode de réalisation plus particulier ; ou parmi les composés du septième mode de réalisation plus particulier comme en particulier le tris((mercaptopropionyloxy)-ethyl)isocyanurate.
- [0328] De façon particulièrement préférée, selon cette variante, les composés thiolés désignent le triméthylolpropane tris(2-mercaptoacetate), le triméthylolpropane tris(3-mercaptopropionate), le pentaerythritol tetrakis(2-mercaptoacetate), le pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate), le pentaerythritol tetrakis(3-mercaptobutanate), le dipentaerythritol hex-3-mercaptopropionate, le tris((mercaptopropionyloxy)-ethyl)isocyanurate.

### Composés thiolés polymériques

- [0329] Selon un mode de réalisation de l'invention, les composés thiolés sont polymériques. Les composés hydroxylés polymériques de l'invention peuvent être des homopolymères, copolymères, étoile, combe, brosse et dendritiques à motifs thiols. Les polymères peuvent être d'origine naturelle tels que les polysaccharides, les polypeptides, ou synthétique tels que les acryliques, les polyesters. Les motifs thiols peuvent être présents en tant que groupements terminaux ou pendants.
- [0330] Les composés thiolés polymériques sont de préférence organiques ou siliconés, plus préférentiellement de formule **(VB)** :

**POLY(SH)<sub>q</sub> (VB)**

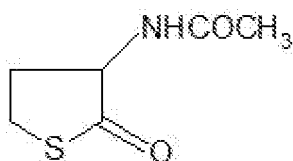
- Formule **(VB)** dans laquelle :
- q** représente un nombre entier supérieur ou égal à 2 ;
  - POLY** désigne un radical polymérique de préférence carboné ou siliconé ;
  - POLY** étant éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes choisis parmi O, S, N, Si, C(X), et leurs associations telles que -O-, -O-C(X)-, -N(R)-C(X)-, -Si(R<sub>c</sub>)(R<sub>d</sub>)-O- avec R représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle tel que méthyle ; et/ou
  - POLY** étant éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène, ou un groupe choisi parmi R<sub>a</sub>(R<sub>b</sub>)N-, -(X')<sub>a</sub>-C(X)-(X'')<sub>b</sub>-R<sub>a</sub>,
    - **X**, **X'** et **X''**, identiques ou différents, représentent un atome d'oxygène, de soufre, ou un groupe N(R<sub>b</sub>) ;
    - **a** et **b** valant 0 ou 1, de préférence la somme **a + b** vaut 1 ;
    - **R<sub>a</sub>** et **R<sub>b</sub>**, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)alkyle, ou aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle tel que benzyle, de préférence **R<sub>a</sub>** et **R<sub>b</sub>** représentent un atome d'hydrogène ; et
    - **R<sub>c</sub>** et **R<sub>d</sub>**, identiques ou différents, représentent un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)alkyle, aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle ou (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)alkoxy.

- [0331] Les modes de préparation des polymères thiolés suivants l'invention sont connus de l'homme de l'art, plusieurs modes sont rapportés ci-après de façon non limitative.
- [0332] Les polymères thiolés suivants l'invention peuvent être obtenus par polymérisation, polycondensation de motifs monomères à fonctions thiols ou thiols protégés, éventuellement en co-polymérisation ou co-polycondensation de motifs monomères dépourvus de fonctions thiols ou thiols protégés.
- [0333] Alternativement, les polymères thiolés suivant l'invention peuvent être obtenus par additions de sulfure d'hydrogène, de ses sels tels que l'hydrogénosulfure de sodium ou le sulfure de potassium ou encore un groupement apte à former une liaison carbone-soufre tel que les dérivés de thiourées, le thiosulfate, sur un polymère comportant au moins une double liaison.

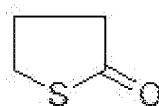
[0334] Les polymères thiolés suivant l'invention peuvent aussi être obtenus par substitution nucléophile d'un groupement partant présent sur une chaîne de polymère (par exemple halogène tel que le chlore, le brome, un ester sulfonique tel que mésylate ou tosylate) par un composé comportant au moins un atome de soufre tel que ceux précités

[0335] Les polymères thiolés suivant l'invention peuvent aussi être obtenus par réaction de polymères comportant des groupements nucléophiles tels que des amines sur des composés électrophiles comportant un atome de soufre tels que l'acide 2-oxo-4-thiazolidine carboxylique également connu sous le nom de procystéine :

[0336] - la N-acétyl homocystéine-thiolactone :



- la  $\gamma$ -thiobutyrolactone :



- l'imino thiolane :



[0337] Selon un mode de réalisation de l'invention, les composés thiolés polymériques sont de formule **(VIII B)** :



Formule **(VIII B)** dans laquelle :

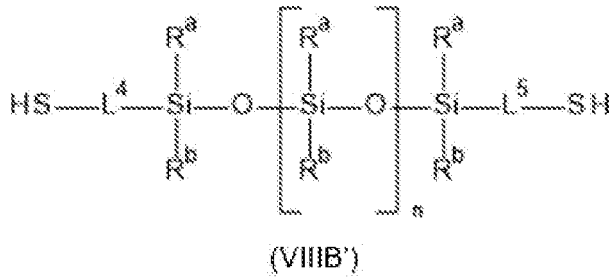
**q** désigne un entier supérieur ou égal à 2, et

**POLY** désigne un radical polymérique carboné et/ou siliconé, de préférence siliconé, **POLY** pouvant en outre renfermer un ou plusieurs hétéroatomes tels que O, N, S, et/ou une ou plusieurs fonctions choisies parmi les fonctions, (thio)esters, (thio)cétones, (thio)amides, (thio)urées, (thio)carbammates, et/ou être substitué par un ou plusieurs groupements (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)alkyle, linéaires ou ramifiés, (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)alcoxy, linéaires ou ramifiés, étant entendu que lorsque **POLY** est substitué, les fonctions thiols peuvent être portées par le/les substituant(s).

[0338] Le poids moléculaire moyen en poids molaire des composés polymère polythiols, tels que ceux de formule **(VIII B)**, va généralement de 500 à 400000, de préférence de 500 à 150000.

[0339] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le ou composé(s) thiolé(s)

polymérique(s) est(sont) choisi(s) parmi les polyorganosiloxanes de formule (VIII B') :



Formule (VIII B') dans laquelle :

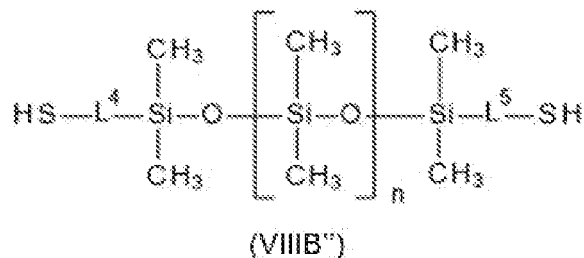
**R<sup>a</sup>** et **R<sup>b</sup>**, identiques ou différents, de préférence identiques, représentent un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle tel que méthyle, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxy tel que méthoxy, aryle tel que phényle, aryloxy tel que phénoxy, aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle tel que benzyle, ou aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxy tel que benzoxy, de préférence (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle tel que méthyle,

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

**L<sup>4</sup>** et **L<sup>5</sup>**, identiques ou différents, représentent une liaison covalente, ou une chaîne hydrocarbonée comprenant de 1 à 100 atomes de carbone, saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée, éventuellement cyclique, éventuellement interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes tels que oxygène, soufre ou azote, en particulier oxygène, de préférence

**L<sup>4</sup>** et **L<sup>5</sup>**, identiques ou différents, représentent une liaison covalente ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylène, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylène-oxy, oxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylène, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylène-oxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylène, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylène-oxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylénoxy ou oxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylène-oxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylène, de préférence un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylène, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylène-oxy, oxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylène, ou (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylène-oxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylène.

[0340] Préférentiellement, les polydiméthylsiloxane thiols sont choisis parmi ceux de formule (VIII B'') :

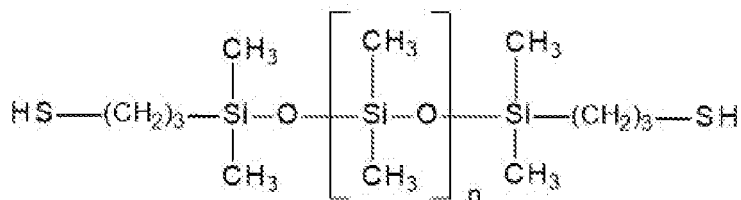


Formule (VIII B'') dans laquelle :

**L<sup>4</sup>** et **L<sup>5</sup>** représentent une chaîne hydrocarbonée comprenant de 1 à 100 atomes de carbone, saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée, éventuellement cyclique, éventuellement interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes tels que oxygène, soufre ou

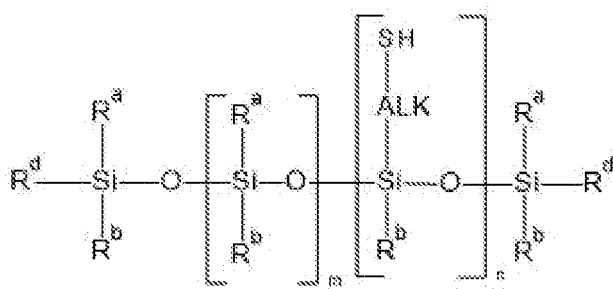
azote en particulier oxygène, de préférence  $L^4$  et  $L^5$  représentent un groupe ( $C_1-C_6$ )alkylène, ( $C_1-C_6$ )alkylène-oxy, oxy- $(C_1-C_6)$ alkylène, ou  $(C_1-C_6)$ alkylène-oxy $(C_1-C_6)$ alkylène, plus préférentiellement un groupe divalent choisi parmi  $-R_2-$ ,  $-O-R_2-$ ,  $-R_2-O-$ ,  $-R_2-O-R_2-$ , de préférence  $-R_2-O-R_2-$ , avec  $R_2$  représentant un groupe ( $C_2-C_6$ )alkylène linéaire ou ramifié, de préférence linéaire, tel que éthylène ou n-propylène ;  $n$  représente un entier allant de 1 à 100, de préférence allant de 5 à 50, et préférentiellement allant de 10 à 30.

[0341] A titre de poly( $C_1-C_4$ )alkylsiloxanes thiolés, on peut citer les mercaptosiloxane ou siloxanes thiolés, dans lequel les fonctions thiols se situent en bouts de chaîne, commercialisé par la société SHIN-ETSU sous la référence X-22-167B et le mercaptosiloxane, dans lequel les fonctions mercapto sont pendantes, commercialisé par la société SHIN-ETSU sous la référence KF-2001, ou les polydimethylsiloxane dans lesquels les fonctions thiols se situent en bouts de chaîne commercialisés par la société Gelest sous le nom DMS – SM 21, de formule (VIII'') :



(VIII'')

[0342] De préférence, les composés thiolés polymériques sont choisis parmi ceux de formule (IX) :



(IX)

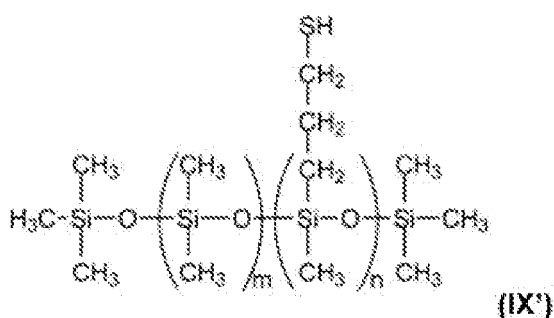
Formule (IX) dans laquelle :

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

$R^d$  peut également représenter un groupe ( $C_1-C_6$ )alkyle substitué par un groupe ( $C_1-C_4$ )alkylamino ou amino, ou thiol, préférence ( $C_1-C_4$ )alkyle tel que méthyle ;

**ALK** représente une chaîne hydrocarbonée comprenant de 1 à 100 atomes de carbone, saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée, éventuellement cyclique, éventuellement interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes tels que oxygène, soufre ou azote (en particulier O), un groupe (thio)carbonyle C(X) avec X représentant O, ou S, ou leurs associations telles que –O–, –O-C(O)– ou –C(O)-O–, de préférence **ALK** représente un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylène, plus préférentiellement (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylène tel que propylène ; **n** et **m**, identiques ou différents, représentant un entier supérieur à 2 et plus particulièrement les valeurs de **m** et **n** sont telles que le poids moléculaire moyen en poids de la silicone va de 1000 à 55 000 ;

[0343] Préférentiellement les polydi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylsiloxanes de formule **(IX)** sont de formule **(IX')** suivante :



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

[0344] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les composés thiolés sont choisis parmi les composés polymère de type polymères hyperbranchés et dendrimères.

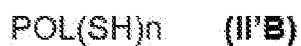
[0345] Les "polymères hyperbranchés" sont des constructions moléculaires ayant une structure ramifiée, en général autour d'un cœur. Leur structure est en règle générale exempte de symétrie. En effet, les unités de base ou monomères ayant servi à la construction du polymère hyperbranché peuvent être de natures différentes et leur répartition est irrégulière. Les branches du polymère peuvent être de natures et de longueurs différentes. Le nombre d'unités de base, ou monomères, peut être différent suivant les différentes ramifications. Tout en étant asymétriques, les polymères hyper-

branchés peuvent posséder une structure extrêmement ramifiée, autour d'un cœur ; des couches ou générations successives de ramifications ; une couche de chaînes terminales.

- [0346] Les polymères hyperbranchés sont généralement issus de la polycondensation d'un ou plusieurs monomères  $AB_x$ , A et B étant des groupements réactifs susceptibles de réagir ensemble, x étant un entier supérieur ou égal à 2, mais d'autres procédés de préparation peuvent être envisagés.
- [0347] Les polymères hyperbranchés se caractérisent par leur degré de polymérisation  $DP = 1-b$ , b étant le pourcentage de fonctions, non terminales, de B qui n'ont pas réagi avec un groupement A.
- [0348] La condensation étant non systématique, au contraire de la synthèse de dendrimères (voir infra), le degré de polymérisation est inférieur à 100%. On peut faire réagir un groupement terminal T sur le polymère hyperbranché pour obtenir une fonction particulière en extrémité de chaînes.
- [0349] Plusieurs polymères hyperbranchés peuvent être associés entre eux, par une liaison covalente ou un autre type de liaison, par l'intermédiaire de leurs groupes terminaux. De tels polymères, dits pontés, entrent dans la définition des polymères hyperbranchés selon la présente invention.
- [0350] De nombreux polymères hyperbranchés et dendrimères ont déjà été décrits. On peut se reporter par exemple à : D. A. Tomalia et al, *Angew. Chem. Int. Engl.* 29 138-175 (1990) ; N. Ardoin et D. Astruc, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 132, 875-909 (1995); B. I. Voit, *Acta Polymer*, 46, 87-99 (1995).
- [0351] De tels polymères sont décrits en particulier dans B.I. Voit, *Acta Polymer*, 46, 87-99 (1995) ; EP-682059 ; WO-9614346 ; WO-9614345 ; WO-9612754. Plusieurs polymères hyperbranchés peuvent être associés entre eux, par une liaison covalente ou un autre type de liaison, par l'intermédiaire de leurs groupes terminaux.
- [0352] De tels polymères dits pontés ou « bridged » entrent dans la définition des polymères hyperbranchés selon la présente invention.
- [0353] Les "dendrimères" sont des macromolécules constituées de monomères qui s'associent suivant un processus arborescent autour d'un cœur central plurifonctionnel.
- [0354] Les dendrimères présentent donc une structure fractale (ou molécule fractale), constituée d'un cœur, un nombre déterminé de génération de branches (ou fuseaux), de cavités internes provenant desdites ramifications de la molécule, et de fonctions terminales.
- [0355] Les dendrimères sont structurellement des polymères et oligomères hautement ramifiés ayant une structure chimique bien définie.
- [0356] Des dendrimères peuvent se présenter sous la forme d'un ensemble de molécules de même génération, ensembles dits monodisperses ; ils peuvent également se présenter

sous la forme d'ensembles de générations différentes, dits polydisperses. La définition des dendrimères selon la présente invention inclut des ensembles monodisperses aussi bien que polydisperses de dendrimères.

- [0357] Les générations de branches sont constituées d'unités structurales, qui sont identiques pour une même génération de branches et qui peuvent être identiques ou différentes pour des générations de branches différentes. L'ensemble des points de jonction des branches de même génération sont situés à une égale distance du coeur correspond à une génération.
- [0358] Les générations de branches s'étendent radialement en une progression géométrique à partir du coeur. Les groupes terminaux d'un dendrimère de la N<sup>ième</sup> génération sont les groupes fonctionnels terminaux des branches de la N<sup>ième</sup> génération ou appelé génération terminale.
- [0359] La définition des dendrimères donnée supra inclut des molécules à ramifications symétriques ; elle inclut également des molécules à ramification non symétrique, comme par exemple les dendrimères dont les branches sont des groupements lysine, dans lesquels le branchement d'une génération de fuseaux sur la précédente se fait sur les amines  $\alpha$  et  $\epsilon$  de la lysine, ce qui conduit à une différence dans la longueur des fuseaux des différentes ramifications.
- [0360] Les dendrimères sont également appelés polymères denses en étoiles, ou "dense star polymer", les polymères éclatés en étoile, ou "starburst polymer", les dendrimères en baguette, ou "rod-shaped dendrimer", sont inclus dans la présente définition des dendrimères. Les molécules dénommées arborols et molécules en cascade entrent également dans la définition des dendrimères selon la présente invention.
- [0361] Par ailleurs, plusieurs dendrimères peuvent être associés entre eux, par une liaison covalente ou un autre type de liaison, par l'intermédiaire de leurs groupes terminaux pour donner des entités connues sous le nom de "dendrimères pontés", "agrégats de dendrimères" ou "bridged dendrimer". De telles entités sont incluses dans la définition des dendrimères selon la présente invention.
- [0362] Des dendrimères peuvent se présenter sous la forme d'un ensemble de molécules de même génération, ensembles dits monodisperses ; ils peuvent également se présenter sous la forme d'ensembles de générations différentes, dits polydisperses. La définition des dendrimères selon la présente invention inclut des ensembles monodisperses aussi bien que polydisperses de dendrimères.
- [0363] Selon un mode de réalisation, les composés thiolés polymériques sont de formule **(II'B)** :



Formule **(II'B)** dans laquelle **n** désigne un entier supérieur ou égal à 5, de préférence

allant de 5 à 5000, plus préférentiellement allant de 5 à 1000 ;  
 et **POL** désigne un radical polymérique multivalent (au moins pentavalent) carboné ou silicone, **POL** pouvant en outre renfermer un ou plusieurs hétéroatomes tels que O, N, S, et/ou une ou plusieurs fonctions choisies parmi les fonctions esters, cétones, amides, urées, carbamates, et/ou être substitué par un ou plusieurs groupements alkyles C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> linéaires ou ramifiés, alcoxy C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> linéaires ou ramifiés, étant entendu que lorsque **POL** est substitué, les fonctions thiols peuvent être portées par le/les substituant(s).

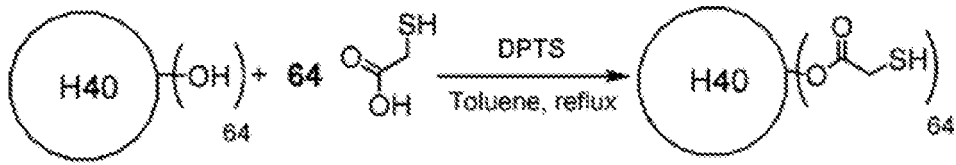
- [0364] La masse molaire des composés de formule (**II'B**) va généralement de 500 à 400000, de préférence de 500 à 150000.
- [0365] **POL** peut désigner un radical multivalent de type homopolymère ou copolymère ;
- [0366] **POL** peut désigner un radical polymérique de type étoile, peigne, brosse ou dendritique. Le radical **POL** peut être d'origine naturelle (tel que les polysaccharides, peptides) ou synthétique (tel que les polymères acryliques, polyesters, polyglycols).
- [0367] Les fonctions thiols (-SH) peuvent être des groupements terminaux et/ou pendants.
- [0368] Selon un premier mode de réalisation, les composés thiolés polymériques de formule (**II'B**) sont tels que **POL** désigne un radical polymérique hydrocarboné.
- [0369] On peut citer comme exemple les polymères décrits dans les articles suivants:  
 Polymers containing groups of biological activity, CG Overberger et al, Polytechnic Institute of Brooklyn,  
<http://pac.iupac.org/publications/pac/pdf/1962/pdf/0402x0521.pdf> et Mercaptan-containing polymers, Advances in Polymer Science Volume 15, 1974, pp 61-90.
- [0370] En particulier, on peut citer les composés thiolés polymériques de formule (**II'B**) tels que poly(vinylmercaptan), poly(4-mercaptostyrene), poly(vinylbenzylmercaptan), poly(4-mercaptostyrene)-co-poly(méthylméthacrylate), ainsi que les polymères contenant les fonctions amides dans le polymère tels que le poly(hexaméthylène adipamide thiolé) .
- [0371] Les composés thiolés polymériques de formule (**II'B**) désignent également les protéines et peptides avec des motifs thiols comme par exemple les structures représentées dans le tableau suivant :

$\left( \text{CH}_2 - \underset{\text{SH}}{\text{CH}} \right)_n$	$\left( \text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_4\text{SH}}{\text{CH}} \right)_n$
$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{SH}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{COOH}}{\text{C}}} \right]_n$	$\left( \text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_4\text{SH}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{COOH}}{\text{C}}} \right)_n$
$\left[ \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH} \end{array} (\text{CH}_2)_8 \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH} \end{array} \text{NH} (\text{CH}_2)_8 \text{NH} \right]_n$	$\left[ \text{N} (\text{CH}_2)_8 \text{N} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} (\text{CH}_2)_8 \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \right]_n$
$\left[ \text{OCH}_2 - \underset{\text{CH}_2\text{SH}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \text{NH} - \text{R} - \text{NH} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \right]_n$	$\left[ \text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\text{C}} \right]_n$ $\begin{array}{c} \text{CO} \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH} - \text{OCO} - \text{CH}_2\text{SH} \\   \\ \text{CH}_2 - \text{OCO} - \text{CH}_2\text{SH} \end{array}$
$\text{HSCH} - \text{CONH} - \text{Protein}$ $\quad  $ $\quad \text{CH}_2 - \text{COOH}$	$\text{HS} - \text{CH}_2 - \text{CONH}$ $\quad \quad \quad  $ $\quad \quad \quad \text{Protein}$ $\text{HS} - \text{CH}_2 - \text{CONH}$

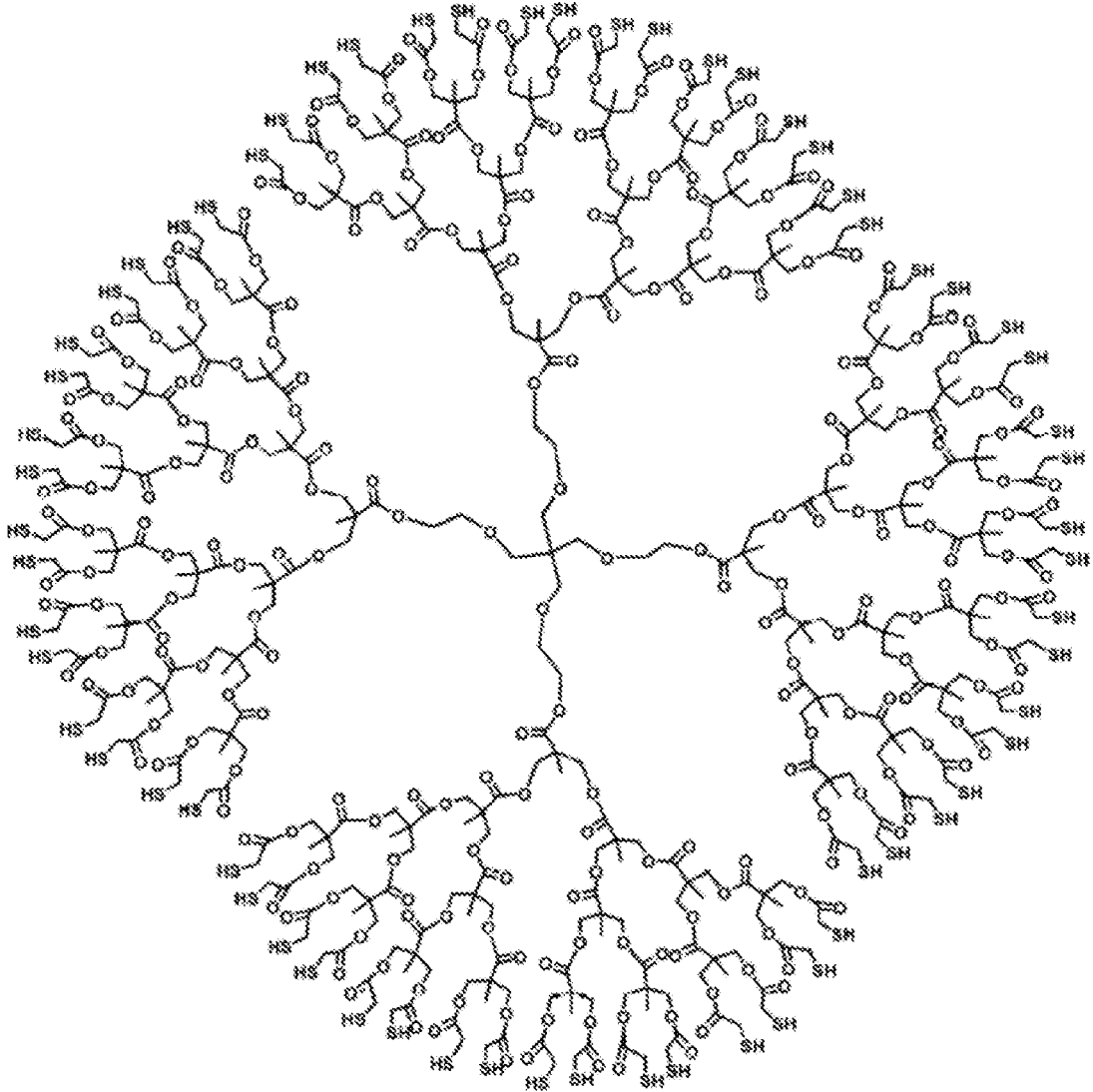
Les composés thiolés polymériques de formule (II'B) désignent également les composés de formule (II'B) tels que **POL** désigne un radical dit dendrimère, polymère ramifié ou hyper ramifiés et les groupements thiols sont terminaux. On peut citer comme exemples les polymères décrits dans l'article Progress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

[0372] Comme exemple de synthèse de tels polymères on peut citer la synthèse décrite dans cet article où le polymère Boltorn H40 est transformé en polymère thiolé de formule

(II'B) selon le schéma ci-dessous :

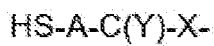


[0373] La structure du polymère thiolé (II'B) obtenu est donnée ci-dessous :



[0374] Les composés thiolés polymériques de formule (II'B) peuvent également désigner un polymère hyperbranché ou dendritique modifié par des fonctions thiols tels que décrit dans la demande FR 2761691.

[0375] A titre d'exemple de polymères hyperbranchés et dendrimères comportant des groupements fonctionnels thiols, on peut citer les polymères hyperbranchés et les dendrimères comportant des groupements fonctionnels de formule (X) suivante :



(X)

Formule (**X**) dans laquelle :

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

**X** représente i) un atome d'oxygène ou ii) un groupement -N(R')- dans lequel R' est choisi parmi a) un atome d'hydrogène, b) un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, c) un groupe mono- ou poly-hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, d) un groupe aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou un groupe polyalkylèneimine ; de préférence X représente -N(R')- avec R' représente un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle tel que méthyle ; et

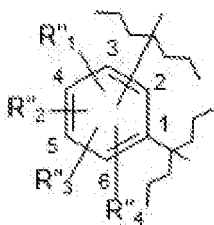
**A** représente un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)alkylène, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé; ce groupe étant éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes tel que O, S, N et/ou éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi amino (-NH<sub>2</sub>), acylamino (-N(H)-C(O)-R) ou aminoacyle (RN(H)-C(O)-) dans lequel R représente un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, carboxy (-C(O)OH), ester (-C(O)-OR) dans lequel R représente un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé.

[0376] De préférence, les composés thiolés polymériques selon l'invention sont choisis parmi les polymères hyperbranchés, et notamment la polyéthylèneimine, comportant au moins un groupement choisi parmi les groupements de formule (**X**) tels que définis précédemment.

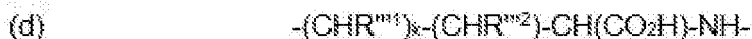
[0377] De préférence, **Y** représente l'atome d'oxygène. De préférence, les hétéroatomes sont choisis parmi l'oxygène ou l'azote (O et N).

[0378] De préférence, **A** est un groupement méthylène, éthylène, propylène, méthylpropylène, éthylpropylène, tétraméthylène, pentaméthylène, hexaméthylène, et phénylène.

[0379] Avantageusement, **A** représente un radical répondant à l'une des formules (**a**) à (**d**) suivantes :



(c)




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

**R**<sup>1</sup>, **R**<sup>2</sup>, **R**<sup>3</sup>, **R**<sup>'1</sup>, **R**<sup>'2</sup>, **R**<sup>'3</sup> et **R**<sup>'4</sup>, **R**<sup>'''1</sup>, **R**<sup>'''2</sup>, identiques ou différents représentent : l'atome d'hydrogène; un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé

ou insaturé; un groupe amino (-NH<sub>2</sub>); un groupe acide carboxylique (-COOH); un groupe alkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>; un groupe acylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>;

**R''<sub>1</sub>**, **R''<sub>2</sub>**, **R''<sub>3</sub>** et **R''<sub>4</sub>**, identiques ou différents, représentent l'atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé; les flèches indiquant les positions des substitutions; et

**k** est un entier, préférentiellement 0 ou 1 ;

 représente le point d'attache avec le reste de la molécule sur le groupe

phénylène en position 1-2, ou 1-3, ou 1-4; étant entendu que les radicaux **R''<sub>1</sub>**, **R''<sub>2</sub>**, et **R''<sub>3</sub>** et **R''<sub>4</sub>** se trouvent alors positionnés sur les atomes de carbone 3, 4, 5, 6, ou 2, 4, 5 ou 6 ou 2, 3, 5, 6 respectivement.

[0380] Suivant un mode préféré de l'invention, les composés thiolés polymériques sont les polymères hyperbranchés et les dendrimères comportant des groupements fonctionnels de formule **(X)** tels que **A** est choisi parmi :

-CH<sub>2</sub>-CH(CO<sub>2</sub>H)-NH- et **Y** représente un atome d'oxygène ;

-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-(CH<sub>3</sub>CONH)CH- et **Y** représente un atome d'oxygène ;

-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>- et **Y** représente un atome d'oxygène ou un groupement NH.

[0381] De façon particulière, **A** est le groupe propylène -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, et **Y** représente un atome d'oxygène, le composé selon l'invention répondant alors à la formule **(XI)** suivante :

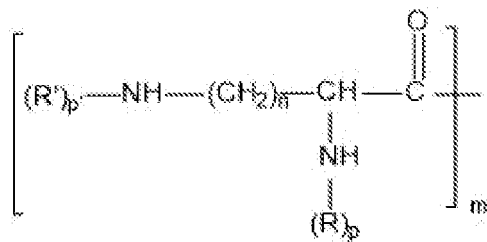


Formule **(XI)** dans laquelle **X** est tel que défini précédemment, de préférence **X** représente -N(R')- avec **R'** représente un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle tel que méthyle.

[0382] Préférentiellement, selon l'invention, **X** de la formule **(X)** et **(XI)** est choisi parmi l'atome d'oxygène et un groupement NH.

[0383] Suivant l'un des modes préférés de l'invention, les polymères thiolés sont tels que décrits dans le document FR 2 853 533, il s'agit de poly N- $\alpha$ - et N- $\epsilon$ - lysine et ornithine de formule I, à fonction thiol, qui peuvent être obtenues à partir de poly N- $\alpha$ - et N- $\epsilon$ - lysine et ornithine par réaction avec une thiolactone telle que, par exemple la thiobutyrolactone (dihydrothiophèn-2(3H)-one).

[0384] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention les polymères hyperbranchés et les dendrimères utiles à l'invention comportent des groupements fonctionnels répondant à la formule **(XII)** :



(XII)

Formule (XII) dans laquelle:

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

**n** vaut 3 ou 4 ;

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

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

si **p** ou **p'** vaut 1, alors **R** ou **R'** représente -B-SH, avec **B** représentant une chaîne hydrocarbonée en C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, saturée ou non, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes, seuls ou en combinaisons, tels que : -N(R<sup>1</sup>)-, -O-, -S(O)<sub>r</sub>-, -C(O)-, -C(S)-, -C(NR<sup>1</sup>)-, avec **r** valant 0, 1 ou 2, ou/et par un ou plusieurs aryle, hétéroaryle, cycloalkyle ou hétérocycloalkyle à 5, 6 ou 7 chaînons et pouvant être substituée par un ou plusieurs atome d'halogène ou groupements : hydroxy, amino, carboxy, (di)(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkylamino, (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)acylamino, (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)acyloxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyloxycarbonylamino, (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkylamino-carbonyloxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyl amino-carbonyle ;

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

et/ou -C(NH)- et ses sels

et/ou -C(NH)-N(H)-C(NH)-NH<sub>2</sub> et ses sels

**R<sub>1</sub>** représente un atome d'hydrogène ou un groupement (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle, (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)acyle, (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyloxycarbonyle, (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyl amino-carbonyle, halogéno ;

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

**m** représente un entier allant de 3 à 10000.

[0385] De préférence, le taux de greffage de fonction thiol sera supérieur ou égal à 1%.

[0386] Avantagement, les poly N-α- et N-ε- lysine et ornithine répondant à la formule (XII) présentent: 5<m<1000.

[0387] Le "taux théorique de greffage de fonction thiol" représente le pourcentage théorique en unité lysine ou ornithine porteuse de la fonction thiol dans le composé de formule (XII).

[0388] A titre d'exemple de polymères hyperbranchés on peut citer tout particulièrement les polyéthylèneimines thiolés hyperbranchés, tels que ceux décrits dans la demande

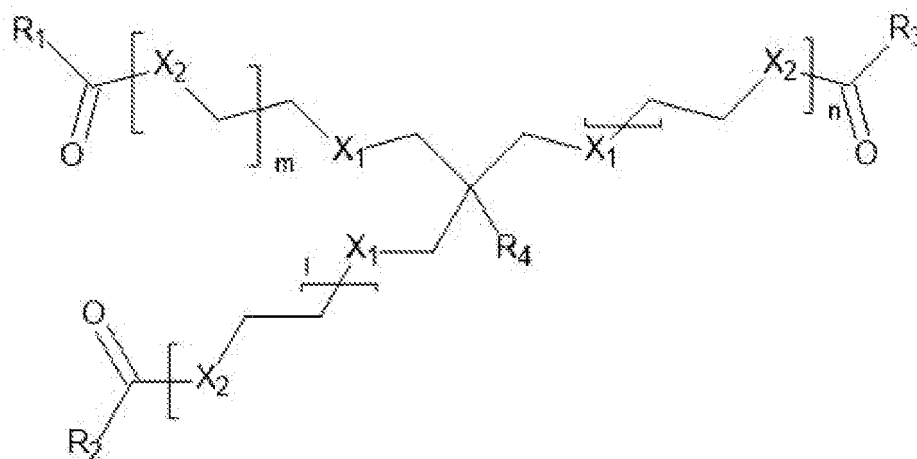
EP103759 de masse molaire moléculaire allant de  $30.10^4$  à  $50.10^4$ .

[0389] Ces polymères sont préparés selon les méthodes classiques de l'homme du métier telles que celles décrites dans la demande de brevet français FR 2 761 691 et EP 1 037 938.

[0390] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention le ou les dendrimères et polymères ramifiés ou hyper ramifiés portent des groupements terminaux thiols tels que les « dendritic polythiols de type Boltorn™ » de la société BASF estérifié avec les composés tel que l'acide thioglycolique et décrit dans la littérature.

[0391] Des polymères de type polypropylène ether glycol bis(.beta.-mercaptopropionate) sont également utilisables dans l'invention. Ils sont préparés par les méthodes connues de l'homme du métier. On peut citer par exemple la méthode de préparation par réaction d'estérification de polypropylène ether glycol (e.g., Pluracol P201, Wyandotte Chemical Corp.) et d'acide de beta.-mercaptopropionique.

[0392] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention les polymères thiolés sont polyéthoxylés de formule (XIII) :



(XIII)

Formule (XIII) dans laquelle :

**R<sub>1</sub>**, **R<sub>2</sub>** et **R<sub>3</sub>**, identiques ou différents, de préférence identiques représentent un groupe ou thio(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle;

**R<sub>4</sub>** représente un atome d'hydrogène, ou un groupe hydroxy, thiol, amino, ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle, de préférence (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle tel que éthyle ;

**X<sub>1</sub>** et **X<sub>2</sub>**, identiques ou différents, de préférence identiques, représente un atome d'oxygène, de soufre, ou amino, de préférence oxygène ;

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

[0393] Les composés polymère thiolés de formule (XIII) sont disponibles dans le commerce. On peut citer par exemple les produits THIOCURE® de la société Bruno

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

[0394] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention les polymères polythiols sont inorganiques. On peut citer les silicones polythiols et les silices polythiols.

### **Composition (A)**

[0395] Selon un mode de réalisation préféré, le ou les composé(s) **A** sont compris dans une composition (**A**) qui est appliquée sur les fibres kératiniques.

[0396] La composition (**A**) comprend de préférence moins de 10% en poids de composé(s) **B**, plus préférentiellement moins de 5% en poids de composé(s) **B**, encore plus préférentiellement moins de 2% en poids de composé(s) **B** par rapport au poids total de la composition (**A**), et encore mieux la composition (**A**) est exempte de composé(s) **B**.

[0397] La composition (**A**) comprend de préférence moins de 10% en poids de composé(s) **E**, plus préférentiellement moins de 5% en poids de composé(s) **E**, encore plus préférentiellement moins de 2% en poids de composé(s) **E** par rapport au poids total de la composition (**A**), et encore mieux la composition (**A**) est exempte de composé(s) **E**.

[0398] De préférence, la composition (**A**) est ou comprend une dispersion huileuse (**A'**) qui comprend le ou les composé(s) **A**.

[0399] Par dispersion ou composition « *anhydre* » on entend une dispersion ou composition contenant moins de 5% en poids d'eau, de préférence moins de 2 % en poids d'eau, plus préférentiellement moins de 0,5 % en poids d'eau, encore plus préférentiellement exempte d'eau. Le cas échéant, d'aussi faibles quantités d'eau peuvent notamment être amenées par des ingrédients de la composition qui peuvent en contenir des quantités résiduelles.

[0400] Selon un mode de réalisation de l'invention, la composition (**A**) comprend la dispersion huileuse (**A'**) sous la forme d'une émulsion inverse, i.e. de type eau dans huile (E/H) et comprend un ou plusieurs tensioactifs, de préférence non ioniques.

[0401] De préférence, la composition (**A**) est anhydre.

[0402] Selon un mode de réalisation préféré, la dispersion huileuse (**A'**) est une dispersion huileuse de i) une ou plusieurs particule(s) d'au moins un polymère stabilisée(s) en surface par ii) un ou plusieurs agent(s) stabilisant(s) dans un milieu de préférence anhydre, contenant en outre iii) une ou plusieurs huile(s) hydrocarbonée(s).

### **i) Particule(s) de polymère(s)**

[0403] La dispersion huileuse (**A'**) comprend i) le ou les composés **A** sous la forme d'une ou plusieurs particule(s) d'au moins un polymère.

[0404] De préférence, la ou les particules de polymère(s) i) sont sphériques.

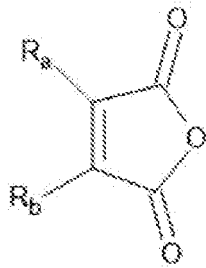
[0405] Les particules de polymère(s) ont de préférence une taille moyenne en nombre en

allant de 5 et 500 nm, notamment allant de 10 à 400 nm, et mieux allant de 20 à 300 nm.

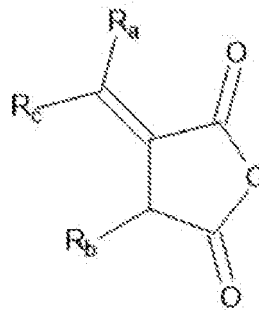
- [0406] La ou les particules i) de la dispersion huileuse (**A'**) sont constituées d'un ou plusieurs copolymère(s) éthylénique(s) de a) (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)(alkyl)acrylate de (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle et de b) composé anhydride à insaturation éthylénique.
- [0407] Par "copolymère éthylénique" on entend un polymère issu de la polymérisation de deux monomères : du monomère a) (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)(alkyl)acrylate de (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle et du monomère b) composé anhydride à insaturation éthylénique.
- [0408] Par "composé anhydride à insaturation éthylénique" on entend un composé anhydride d'acide carboxylique comprenant au moins une insaturation éthylénique  $-(R_a)C=C(R_b)-$ ,  $-C(R_a)=C(R_b)-R_c$  ou  $>C=C(R_a)-R_b$ , avec R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub>, et R<sub>c</sub>, identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle tel que méthyle, de préférence hydrogène. En particulier le composé anhydride à insaturation éthylénique est un composé cyclique, de préférence ayant 5 ou 6 chaînons, et comprenant une insaturation éthylénique.
- [0409] Monomère a) (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)(alkyl)acrylate de (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle
- [0410] De préférence, le monomère a) (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)(alkyl)acrylate de (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle est de formule H<sub>2</sub>C=C(R)-C(O)-O-R' avec **R** représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle tel que méthyle, et **R'** représentant un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle tel que méthyle ou éthyle.
- [0411] Plus préférentiellement, le monomère a) (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)(alkyl)acrylate de (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle est un monomère (méth)acrylate de (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle.
- [0412] Encore plus préférentiellement, le monomère a) (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)(alkyl)acrylate de (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle est choisi parmi le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'éthyle, le (méth)acrylate de n-propyle, le (méth)acrylate d'isopropyle, le (méth)acrylate de n-butyle, ou le (méth)acrylate de tertio-butyle;
- [0413] Avantageusement, on utilise un monomère a) d'acrylate de (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle.
- [0414] Selon un mode de réalisation préféré, le monomère a) est choisi parmi l'acrylate de méthyle et l'acrylate d'éthyle.

### **Monomère b) anhydride à insaturation éthylénique**

- [0415] De préférence, le monomère b) anhydride à insaturation éthylénique est choisi parmi les dérivés de l'anhydride maléique (**Ib'**) et l'anhydride itaconique (**IIb'**) :



(Ib')



(IIb')

Formules (Ib') et (IIb') dans lesquelles  $R_a$ ,  $R_b$  et  $R_c$ , identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle, de préférence  $R_a$ ,  $R_b$ , et  $R_c$  représentent un atome d'hydrogène.

[0416] Plus préférentiellement, le monomère b) anhydride à insaturation éthylénique est de formule (IIb'). Encore plus préférentiellement, le monomère b) anhydride à insaturation éthylénique est l'anhydride maléique.

[0417] Selon un mode de réalisation préféré, le ou les polymères des particules i) comprennent, ou consistent essentiellement en, de 80 à 99,99 % en poids, de monomère a) et de 0,01 à 20 % en poids de monomère b), par rapport au poids total du polymère.

[0418] Le polymère des particules i) peut être choisi parmi :

- les copolymères acrylate de méthyle/anhydride maléique ;
- les copolymères acrylate d'éthyle/anhydride maléique ; et
- les copolymères acrylate de méthyle/acrylate d'éthyle/anhydride maléique.

[0419] Avantagement, le polymère des particules i) est un polymère non réticulé.

[0420] Le polymère des particules i) a de préférence un poids moléculaire moyen en nombre allant de 2 000 à 10 000 000.

[0421] Les particules de polymère(s) i) peuvent être présentes dans la dispersion huileuse (A') en une teneur totale allant de 20 à 60 % en poids, de préférence allant de 21 % à 58,5 % en poids, plus préférentiellement allant de 30 à 50 % en poids, encore plus préférentiellement allant de 36 % à 42 % en poids par rapport au poids total de la dispersion huileuse (A').

## ii) Agent(s) stabilisant(s)

[0422] La dispersion huileuse (A') comprend également un ou plusieurs agent(s) stabilisant(s) ii). De préférence, un seul type d'agent stabilisant ii) est utilisé dans l'invention.

[0423] Le ou les agent(s) stabilisant(s) ii) sont constitués de polymères éthyléniques choisis parmi c) les polymères de monomères (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)(alkyl)acrylate de (C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)cycloalkyle ; et d) les copolymères de (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)(alkyl)acrylate de (C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)cycloalkyle et (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)(alkyl)acrylate de (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle.

[0424] De préférence, le ou les agent(s) stabilisant(s) ii) sont constitués de polymères éthyléniques choisis parmi :

c) les polymères de monomères de formule  $H_2C=C(R)-C(O)-O-R''$  avec **R** représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle tel que méthyle, et **R''** représentant un groupe (C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>)cycloalkyle tel que norbornyle, ou isobornyle, de préférence isobornyle ; et

d) les copolymères de  $H_2C=C(R)-C(O)-O-R'$  et de  $H_2C=C(R)-C(O)-O-R''$  avec **R**, **R'** et **R''** tels que définis précédemment.

[0425] Selon un mode de réalisation préféré, le ou les agent(s) stabilisant(s) ii) sont choisis parmi les polymères de (méth)acrylate d'isobornyle, de préférence parmi l'homopolymère de (méth)acrylate d'isobornyle et les copolymères statistiques de (méth)acrylate d'isobornyle et de (méth)acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> de préférence présents selon un rapport pondéral (méth)acrylate d'isobornyle / (méth)acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> supérieur à 4. Avantagemement, ledit rapport pondéral va de 4,5 à 19.

[0426] Pour ces copolymères statistiques, le rapport pondéral défini permet d'obtenir une dispersion de polymère stable, notamment après un stockage de 7 jours à température ambiante.

[0427] Avantagemement, l'agent stabilisant ii) est choisi parmi :

- les homopolymères d'acrylate d'isobornyle ;
- les copolymères statistiques d'acrylate d'isobornyle/acrylate de méthyle ;
- les copolymères statistiques d'acrylate d'isobornyle/acrylate d'éthyle ; et
- les copolymères statistiques d'acrylate d'isobornyle/acrylate de méthyle/acrylate, d'éthyle selon le rapport pondéral décrit précédemment.

[0428] Avantagemement, l'ensemble particule(s) de polymère(s) i) + agent(s) stabilisant(s) ii) présents dans la dispersion huileuse (**A'**) comprend de 10 à 50 % en poids de copolymères d) et de 50 à 90 % en poids de copolymères a) + b), par rapport au poids total de l'ensemble particule(s) de polymère(s) i) + agent(s) stabilisant(s) ii).

[0429] Préférentiellement, l'ensemble particule(s) de polymère(s) i) + agent(s) stabilisant(s) ii) présents dans la dispersion huileuse (**A'**) comprend de 15 à 30 % en poids de copolymères d) et de 70 à 85 % en poids de polymères a) + b), par rapport au poids total de l'ensemble particule(s) de polymère(s) i) + agent(s) stabilisant(s) ii).

[0430] La composition (**A**) comprend de préférence une teneur totale en particule(s) i) + agent(s) stabilisant(s) ii) allant de 1 à 50 % en poids, de préférence allant de 2 à 30 % en poids, par rapport au poids total de la composition (**A**).

### iii) Huile(s) hydrocarbonée(s)

[0431] La dispersion huileuse (**A'**) comprend une ou plusieurs huiles hydrocarbonée(s).

[0432] Par "huile", on entend un corps gras liquide à température ambiante à température

ambiante (25 °C) et pression atmosphérique.

- [0433] Par "huile hydrocarbonée", on entend une huile formée essentiellement, voire constituée, d'atomes de carbone et d'hydrogène, et éventuellement d'atomes d'oxygène, d'azote, et ne contenant pas d'atome de silicium ou de fluor. Elle peut contenir des groupes hydroxy, ester, éther, acide carboxylique, amine et/ou amide.
- [0434] La ou les huile(s) hydrocarbonée(s) peuvent être volatiles ou non volatiles.
- [0435] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la ou les huiles hydrocarbonée(s) sont volatiles.
- [0436] Selon un autre mode de réalisation particulier, la ou les huiles hydrocarbonées sont un mélange d'une huile volatile et d'une huile non volatile.
- [0437] Par "huile volatile", on entend une huile (ou milieu non aqueux) susceptible de s'évaporer en moins d'une heure, à température ambiante et à pression atmosphérique. L'huile volatile est une huile cosmétique volatile, liquide à température ambiante, ayant notamment une pression de vapeur non nulle, à température ambiante et à pression atmosphérique, en particulier, ayant une pression de vapeur allant de 0,13 Pa à 40 000 Pa ( $10^{-3}$  à 300 mm Hg), et de préférence, allant de 1,3 Pa à 13 000 Pa (0,01 à 100 mm Hg), et préférentiellement allant de 1,3 Pa à 1300 Pa (0,01 à 10 mm Hg).
- [0438] Par "huile non volatile", on entend une huile ayant une pression de vapeur inférieure à 0,13 Pa.
- [0439] La ou les huile(s) hydrocarbonée(s) peuvent être choisies parmi :
- [0440] ■ les huiles hydrocarbonées ayant de 8 à 14 atomes de carbone, et notamment :
- les alcanes ramifiés en  $C_8$ - $C_{14}$  comme les isoalcanes en  $C_8$ - $C_{14}$  d'origine pétrolière (appelées aussi isoparaffines) comme l'isododécane (encore appelé 2,2,4,4,6-pentaméthylheptane), l'isodécane, et par exemple les huiles vendues sous les noms commerciaux d'Isopars' ou de Permetyls,
  - les alcanes linéaires, par exemple tels que le n-dodécane (C12) et le n-tétradécane (C14) vendus par Sasol respectivement sous les références PARAFOL 12-97 et PARAFOL 14-97, ainsi que leurs mélanges, le mélange undécane-tridécane, les mélanges de n-undécane (C11) et de n-tridécane (C13) obtenus aux exemples 1 et 2 de la demande WO2008/155059 de la Société Cognis, et
  - leurs mélanges ;
  - les esters à chaîne courte (ayant de 3 à 8 atomes de carbone au total) tels que l'acétate d'éthyle, l'acétate de méthyle, l'acétate de propyle, l'acétate de n-butyle ;
  - les huiles hydrocarbonées d'origine végétale telles que les triglycérides constitués d'esters d'acides gras et de glycérol dont les acides gras peuvent avoir des longueurs de chaînes variées de  $C_4$  à  $C_{24}$ , ces dernières pouvant être linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées ; ces huiles sont notamment des triglycérides d'acide heptanoïque ou d'acide octanoïque, ou bien encore les huiles de germe de blé, de

tournesol, de pépins de raisin, de sésame, de maïs, d'abricot, de ricin, de karité, d'avocat, d'olive, de soja, d'amande douce, de palme, de colza, de coton, de noisette, de macadamia, de jojoba, de luzerne, de pavot, de potimarron, de sésame, de courge, de colza, de cassis, d'onagre, de millet, d'orge, de quinoa, de seigle, de carthame, de bancoulier, de passiflore, de rosier muscat ; le beurre de karité ; ou encore les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stéarinerie Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810<sup>®</sup>, 812<sup>®</sup> et 818<sup>®</sup> par la société Dynamit Nobel ;

- les éthers de synthèse ayant de 10 à 40 atomes de carbone ;
- les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique tels que la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le Parleam <sup>®</sup>, le squalane, les huiles de paraffine, et leurs mélanges ;
- les esters de synthèse comme les huiles de formule  $R_1C(O)-O-R_2$  dans laquelle  $R_1$  représente le reste d'un acide gras linéaire ou ramifié comportant de 1 à 40 atomes de carbone et  $R_2$  représente une chaîne hydrocarbonée notamment ramifiée contenant de 1 à 40 atomes de carbone à condition que  $R_1 + R_2$  soit  $\geq 10$ , comme par exemple l'huile de Purcellin (octanoate de cétostéaryle), le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, les benzoates d'alcools en  $C_{12}$  à  $C_{15}$ , le laurate d'hexyle, l'adipate de diisopropyle, l'isononanoate d'isononyle, le palmitate de 2-éthyl-hexyle, l'isostéarate d'isostéaryle, le laurate de 2-hexyl-décyle, le palmitate de 2-octyl-décyle, le myristate de 2-octyl-dodécyle, des heptanoates, octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcools comme le dioctanoate de propylène glycol ; les esters hydroxylés comme le lactate d'isostéaryle, le malate de di-isostéaryle, le lactate de 2-octyl-dodécyle ; les esters de polyols et les esters du pentaérythritol ;
- les alcools gras liquides à température ambiante à chaîne carbonée ramifiée et/ou insaturée ayant de 12 à 26 atomes de carbone comme l'octyldodécanol, l'alcool isostéarylique, l'alcool oléique, le 2-hexyldécanol, le 2-butyloctanol, et le 2-undécylpentadécanol.

[0441] La dispersion huileuse (**A'**) peut comprendre une huile siliconée en plus de la ou des huile(s) hydrocarbonée(s). Si de l'huile siliconée se trouve dans la dispersion huileuse (**A'**), de préférence elle se trouve en quantité qui ne dépasse pas 10% en poids par rapport à poids de la dispersion huileuse (**A'**), plus particulièrement dans une quantité inférieure à 5 %.

[0442] On entend par "huile siliconée", une huile comprenant au moins un atome de silicium, et notamment au moins un groupe Si-O. L'huile siliconée peut être volatile ou non volatile.

[0443] Comme huiles siliconées volatiles, on peut citer les huiles de silicones linéaires ou cycliques volatiles, notamment, celles ayant une viscosité  $\leq 8$  centistokes (cSt) ( $8 \times 10^{-4}$  Pa·s).

<sup>6</sup> m<sup>2</sup>/s), et ayant, notamment, de 2 à 10 atomes de silicium, et en particulier, de 2 à 7 atomes de silicium, ces silicones comportant, éventuellement, des groupes alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone. Comme huile de silicone volatile utilisable dans l'invention, on peut citer, notamment, les diméthicones de viscosité 5 et 6 cSt, l'octaméthyl cyclotétrasiloxane, le décaméthyl cyclopentasiloxane, le dodécaméthyl cyclohexasiloxane, l'heptaméthyl hexyltrisiloxane, l'heptaméthyl octyl trisiloxane, l'hexaméthyl disiloxane, l'octaméthyl trisiloxane, le décaméthyl tétrasiloxane, le dodécaméthyl pentasiloxane, et leurs mélanges.

- [0444] Comme huiles siliconées non volatiles, on peut citer les polydiméthylsiloxanes (PDMS) non volatiles, linéaires ou cycliques; les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle, alcoxy et/ou phényle, pendant ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant de 2 à 24 atomes de carbone; les silicones phénylées comme les phényl triméthicones, les phényl diméthicones, les phényl triméthylsiloxyl diphenyl siloxanes, les diphenyl diméthicones, les diphenyl méthyl diphenyl trisiloxanes, les 2-phényl éthyl triméthyl-siloxysilicates et les huiles silicones pentaphénylées.
- [0445] Selon un mode de réalisation particulier, la dispersion huileuse (A') comprend une huile hydrocarbonée en un teneur allant de 60 à 100 % en poids du poids total des huiles présentes dans la dispersion et de 0 à 40 % en poids d'huile siliconée du poids total des huiles présentes dans la dispersion. Selon un mode préféré de l'invention, la composition contient comme huile uniquement une huile hydrocarbonée.
- [0446] Avantagusement, la ou les huiles hydrocarbonée(s) sont apolaires i.e. formée uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène.
- [0447] La ou les huiles hydrocarbonée(s) sont de préférence choisies parmi les huiles hydrocarbonées ayant de 8 à 14 atomes de carbone, en particulier volatiles, plus particulièrement les huiles apolaires, décrites précédemment.
- [0448] Selon un mode de réalisation préféré, la ou les huiles hydrocarbonée(s) sont choisies parmi l'isododécane et l'octyldodécanol.
- [0449] Plus préférentiellement, l'huile hydrocarbonée est l'isododécane.
- [0450] Selon un autre mode de réalisation avantageux de l'invention la ou les huiles hydrocarbonées sont un mélange d'huile non volatile et volatile, de préférence le mélange comprend l'isododécane comme huile volatile. En particulier, dans le mélange l'huile non volatile est une huile silicone phénylée de préférence choisie parmi les huiles silicones pentaphénylées.
- [0451] Procédé de préparation de la dispersion huileuse (A')
- [0452] Sans que ce soit limitatif, d'une manière générale, la dispersion huileuse (A') selon l'invention peut être préparée de la manière suivante :
- [0453] La polymérisation est effectuée en "dispersion", c'est-à-dire par précipitation du polymère en cours de formation, avec protection des particules formées avec un ou

plusieurs agents stabilisants, de préférence un agent stabilisant.

- [0454] - Dans une première étape, on prépare le polymère stabilisant (ou agent stabilisant ii)) en mélangeant le ou les monomères constituant le polymère stabilisant c) ou d), avec vi) un amorceur radicalaire, dans un solvant appelé solvant de synthèse, et en polymérisant ces monomères ;
- [0455] - Dans une deuxième étape, on ajoute au polymère stabilisant formé à l'étape précédente, les monomères constituant le polymère des particules i) et on effectue la polymérisation de ces monomères ajoutés en présence de l'amorceur radicalaire.
- [0456] Lorsque le milieu non aqueux est une huile hydrocarbonée iii) non volatile, on peut effectuer la polymérisation dans un solvant organique apolaire (solvant de synthèse) puis ajouter l'huile hydrocarbonée non volatile (qui doit être miscible avec ledit solvant de synthèse) et distiller sélectivement le solvant de synthèse.
- [0457] Le ou les agent(s) colorant(s) peuvent être ajoutés lors de la première étape. Selon une autre variante, le ou les agent(s) colorant(s) sont ajoutés lors de la deuxième étape ou après la deuxième étape.
- [0458] On choisit donc un solvant de synthèse tel que les monomères du polymère stabilisant, et l'amorceur radicalaire, y sont solubles, et les particules de polymère obtenu y sont insolubles afin qu'elles y précipitent lors de leur formation.
- [0459] En particulier, on choisit le solvant de synthèse qui est organique apolaire de préférence choisi parmi les alcanes tels que l'heptane ou le cyclohexane.
- [0460] Lorsque le milieu non aqueux est une huile hydrocarbonée iii) volatile, on peut directement effectuer la polymérisation dans ladite huile qui joue donc également le rôle de solvant de synthèse. Les monomères doivent également y être solubles, ainsi que l'amorceur radicalaire, et le polymère des particules obtenu doit y être insoluble.
- [0461] Les monomères sont de préférence présents dans le solvant de synthèse, avant polymérisation, à raison de 5 % à 45 % en poids. La totalité des monomères peut être présente dans le solvant avant le début de la réaction, ou une partie des monomères peut être ajoutée au fur et à mesure de l'évolution de la réaction de polymérisation.
- [0462] La polymérisation est préférentiellement effectuée en présence vi) d'un ou plusieurs amorceurs radicalaires notamment de type :  
 - peroxyde en particulier choisi parmi le tert-Butyl peroxy-2-ethylhexanoate : Trigonox 21S ; 2,5-diméthyl-2,5-di(2-ethylhexanoylperoxy)hexane : Trigonox 141 ; tertbutyl peroxyvalate : Trigonox 25C75 de chez AkzoNobel ; ou  
 - azoïque en particulier choisi parmi AIBN : azobisisobutyronitrile ; V50 : 2,2'-azo-bis(2-amidinopropane) dihydrochlorure.
- [0463] La polymérisation est de préférence effectuée à une température allant de 70 à 110 °C et à pression atmosphérique.
- [0464] Les particules de polymère i) sont stabilisées en surface, lorsqu'elles se forment lors

de la polymérisation, grâce à l'agent stabilisant ii).

[0465] La stabilisation peut être effectuée par tout moyen connu, et en particulier par ajout direct de l'agent stabilisant ii), lors de la polymérisation.

[0466] L'agent stabilisant ii) est de préférence également présent dans le mélange avant polymérisation des monomères du polymère des particules i). Toutefois, il est également possible de l'ajouter en continu, notamment lorsque l'on ajoute également en continu les monomères du polymère des particules i).

[0467] On peut utiliser de 10 à 30% en poids du ou des agents stabilisants par rapport au poids total de monomères mis en œuvre (agents stabilisants ii) + particules de polymères i)), et de préférence de 15 à 25% en poids.

[0468] La dispersion huileuse de particules de polymère (A') obtenue par ce procédé de préparation comprend avantageusement de 30 à 65 % en poids de matières sèches, par rapport au poids total de ladite dispersion, et de préférence de 40 à 60 % en poids par rapport au poids total de ladite dispersion.

### **Variantes du procédé selon la présente invention**

#### **Mode d'application « 1 geste »**

[0469] Selon une première variante, le procédé comprenant l'application sur les fibres kératiniques d'une composition (C1) comprenant :

- un ou plusieurs composé(s) **A** tels que définis précédemment ; et
- un ou plusieurs composé(s) **B** tels que définis précédemment ; et
- un ou plusieurs agent(s) colorant(s) tels que définis précédemment ; et
- un ou plusieurs composé(s) **D** tels que définis précédemment ; et
- éventuellement un ou plusieurs composé(s) **E** tels que définis précédemment.

[0470] De préférence, selon cette première variante, la composition (C1) est ou comprend une dispersion huileuse (A'), la dispersion huileuse (A') comprenant :

- i) le ou les composé(s) **A** sous la forme d'une ou plusieurs particule(s) constituée(s) d'un ou plusieurs copolymère(s) éthylénique(s) a) et b) tels que définis précédemment ; et
- ii) un ou plusieurs agents stabilisants constitué(s) de polymères éthyléniques choisis parmi c) et d) tels que définis précédemment ; et
- iii) une ou plusieurs huile(s) hydrocarbonée(s) telles que définies précédemment.

#### **Mode d'application « 2 gestes »**

[0471] Selon une deuxième variante, le procédé comprenant les étapes 1) et 2) suivantes :

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

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

et

- éventuellement un ou plusieurs composé(s) **D** tels que définis précédemment ; et
  - éventuellement un ou plusieurs composé(s) **E** tels que définis précédemment ;
- 2) application sur les fibres kératiniques d'une composition (**B**) comprenant :
- un ou plusieurs composé(s) **B** tels que définis précédemment ; et
  - éventuellement un ou plusieurs agent(s) colorant(s) tels que définis précédemment ;
- et
- éventuellement un ou plusieurs composé(s) **D** tels que définis précédemment ;
  - éventuellement un ou plusieurs composé(s) **E** tels que définis précédemment ;
- étant entendu que :
- les étapes 1) et 2) sont mises en œuvre dans l'ordre 1) puis 2) ou 2) puis 1), de préférence dans l'ordre 1) puis 2) ; et
  - au moins une des compositions (**A**) ou (**B**), de préférence la composition (**A**) comprend un ou plusieurs agent(s) colorant(s) tels que définis précédemment ; et
  - au moins une des compositions (**A**) ou (**B**) comprend un ou plusieurs composé(s) **D** tels que définis précédemment.

- [0472] Selon une troisième variante, le procédé comprenant les étapes 1) et 2) suivantes :
- 1) application sur les fibres kératiniques d'une composition (**A**) comprenant :
- un ou plusieurs composé(s) **A** tels que définis précédemment ; et
  - éventuellement un ou plusieurs agent(s) colorant(s) tels que définis précédemment ;
- et
- éventuellement un ou plusieurs composé(s) **D** tels que définis précédemment ; et
  - éventuellement un ou plusieurs composé(s) **E** tels que définis précédemment ;
- 2) application sur les fibres kératiniques d'une composition (**B**) comprenant :
- un ou plusieurs composé(s) **B** tels que définis précédemment ; et
  - éventuellement un ou plusieurs agent(s) colorant(s) tels que définis précédemment ;
- et
- éventuellement un ou plusieurs composé(s) **D** tels que définis précédemment ;
  - éventuellement un ou plusieurs composé(s) **E** tels que définis précédemment ;
- étant entendu que :
- les étapes 1) et 2) sont mises en œuvre dans l'ordre 1) puis 2) ou 2) puis 1), de préférence dans l'ordre 1) puis 2) ; et
  - au moins une des compositions (**A**) ou (**B**), de préférence la composition (**A**) comprend un ou plusieurs agent(s) colorant(s) tels que définis précédemment ; et
  - au moins une des compositions (**A**) ou (**B**) comprend un ou plusieurs composé(s) **D** tels que définis précédemment ; et
  - au moins une des compositions (**A**) ou (**B**) comprend un ou plusieurs composé(s) **E** tels que définis précédemment.

- [0473] De préférence, selon cette deuxième ou troisième variante, la composition (**A**) est ou

comprend une dispersion huileuse (**A'**), la dispersion huileuse (**A'**) comprenant :

- i) le ou les composé(s) **A** sous la forme d'une ou plusieurs particule(s) constituée(s) d'un ou plusieurs copolymère(s) éthylénique(s) a) et b) tels que définis précédemment ; et
- ii) un ou plusieurs agents stabilisants constitué(s) de polymères éthyléniques choisis parmi c) et d) tels que définis précédemment ; et
- iii) une ou plusieurs huile(s) hydrocarbonée(s) telles que définies précédemment.

**Mode d'application « 3 gestes »**

[0474] Selon une quatrième variante, le procédé comprend les étapes 1') à 3') suivantes :

- 1') application sur les fibres kératiniques d'une composition (**C**) comprenant :
  - éventuellement un ou plusieurs agent(s) colorant(s) tels que définis précédemment ;
 et
  - éventuellement un ou plusieurs composé(s) **B** tels que définis précédemment ; et
  - éventuellement un ou plusieurs composé(s) **D** tels que définis précédemment ; et
  - éventuellement un ou plusieurs composé(s) **E** tels que définis précédemment ; et
- 2') application sur les fibres kératiniques d'une composition (**A**) comprenant :
  - un ou plusieurs composé(s) **A** tels que définis précédemment ; et
  - éventuellement un ou plusieurs agent(s) colorant(s) tels que définis précédemment ;
 et
  - éventuellement un ou plusieurs composé(s) **D** tels que définis précédemment ; et
  - éventuellement un ou plusieurs composé(s) **E** tels que définis précédemment ; et
- 3') application sur les fibres kératiniques d'une composition (**B**) comprenant :
  - un ou plusieurs composé(s) **B** tels que définis précédemment ; et
  - éventuellement un ou plusieurs agent(s) colorant(s) tels que définis précédemment ;
 et
  - éventuellement un ou plusieurs composé(s) **D** tels que définis précédemment ; et
  - éventuellement un ou plusieurs composé(s) **E** tels que définis précédemment ;
 étant entendu que :
  - les étapes 1') à 3') sont mises en œuvre dans l'ordre 1') puis 2') puis 3') ou 2') puis 3') puis 1'), de préférence dans l'ordre 1') puis 2') puis 3') ;
  - au moins une des compositions (**A**), (**B**) ou (**C**), de préférence au moins une des compositions (**A**) ou (**C**), plus préférentiellement au moins la composition (**A**) comprend un ou plusieurs agent(s) colorant(s) tels que définis précédemment ; et
    - la composition (**C**) comprend un ou plusieurs composé(s) **B** tels que définis précédemment et/ou au moins une des compositions (**A**), (**B**) ou (**C**), de préférence au moins une des compositions (**A**) ou (**C**) comprend un ou plusieurs composé(s) **D** tels que définis précédemment.

[0475] Selon une cinquième variante, le procédé comprend les étapes 1') à 3') suivantes :

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

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

et

- éventuellement un ou plusieurs composé(s) **B** tels que définis précédemment ; et

- éventuellement un ou plusieurs composé(s) **D** tels que définis précédemment ; et

- éventuellement un ou plusieurs composé(s) **E** tels que définis précédemment ; et

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

- un ou plusieurs composé(s) **A** tels que définis précédemment ; et

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

et

- éventuellement un ou plusieurs composé(s) **D** tels que définis précédemment ; et

- éventuellement un ou plusieurs composé(s) **E** tels que définis précédemment ; et

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

- un ou plusieurs composé(s) **B** tels que définis précédemment ; et

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

et

- éventuellement un ou plusieurs composé(s) **D** tels que définis précédemment ; et

- éventuellement un ou plusieurs composé(s) **E** tels que définis précédemment ;

étant entendu que :

- les étapes 1') à 3') sont mises en œuvre dans l'ordre 1') puis 2') puis 3') ou 2') puis 3') puis 1'), de préférence dans l'ordre 1') puis 2') puis 3') ;

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

- la composition (**C**) comprend un ou plusieurs composé(s) **B** tels que définis précédemment et/ou au moins une des compositions (**A**), (**B**) ou (**C**), de préférence au moins une des compositions (**A**) ou (**C**) comprend un ou plusieurs composé(s) **D** tels que définis précédemment ; et

- au moins une des compositions (**A**), (**B**) ou (**C**), de préférence au moins une des compositions (**B**) ou (**C**) comprend un ou plusieurs composé(s) **E** tels que définis précédemment.

[0476] De préférence, selon cette quatrième ou cinquième variante, la composition (**A**) est ou comprend une dispersion huileuse (**A'**), la dispersion huileuse (**A'**) comprenant :

i) le ou les composé(s) **A** sous la forme d'une ou plusieurs particule(s) constituée(s) d'un ou plusieurs copolymère(s) éthylénique(s) a) et b) tels que définis précédemment ; et

ii) un ou plusieurs agents stabilisants constitué(s) de polymères éthyléniques choisis parmi c) et d) tels que définis précédemment ; et

iii) une ou plusieurs huile(s) hydrocarbonée(s) telles que définies précédemment.

### **Caractéristiques additionnelles du procédé**

- [0477] De préférence, la composition **(B)** ne comprend pas d'agent(s) colorant(s).
- [0478] La teneur totale en composé(s) **B** va de 1% à 20% en poids, de préférence de 5% à 15% en poids, plus préférentiellement de 8% à 12% en poids par rapport au poids total de la ou des composition(s) le(s) comprenant.
- [0479] La teneur totale en agent(s) colorant(s) va de 0.1 % à 20 % en poids, de préférence de 2 % à 10 % en poids, plus préférentiellement de 4 % à 8 % en poids par rapport au poids total de la ou des composition(s) le(s) comprenant.
- [0480] La teneur totale en composé(s) **D** va de 0,1% à 20% en poids, de préférence de 1% à 10% en poids, plus préférentiellement de 3% à 7% en poids par rapport au poids total de la ou des composition(s) le(s) comprenant.
- [0481] La teneur totale en composé(s) **E** va de 0,1% à 20% en poids, de préférence de 1% à 10% en poids, plus préférentiellement de 3% à 7% en poids par rapport au poids total de la ou des composition(s) le(s) comprenant.
- [0482] Les compositions **(A)**, **(B)**, **(C)** et **(C1)** sont cosmétiques, i.e. elles ne comprennent que des ingrédients cosmétiquement acceptables.
- [0483] Les compositions **(A)**, **(B)**, **(C)** et **(C1)** selon l'invention peuvent en outre comprendre un additif cosmétique choisi parmi, les parfums, les conservateurs, les charges, les filtres UV, les cires, les tensioactifs, les hydratants, les vitamines, les céramides, les antioxydants, les agents anti radicaux libres et les épaississants.
- [0484] Les compositions **(A)**, **(B)**, **(C)** et **(C1)** selon l'invention peuvent se présenter sous toutes les formes galéniques classiquement utilisées pour une application capillaire. De manière non limitative, les compositions **(A)**, **(B)**, **(C)** et **(C1)** peuvent se présenter sous la forme d'une lotion, d'une crème, d'une mousse, d'un gel, d'un spray ou d'une laque.
- [0485] Selon un mode de réalisation de l'invention, les compositions **(B)**, **(C)** et **(C1)** comprennent de l'eau et éventuellement un ou plusieurs solvants organiques choisis parmi les alcools en C2-C4, les polyols, les éthers de polyols et leurs mélanges, de préférence choisis parmi l'éthanol, l'isopropanol, la glycérine, le propylène glycol, le butylène glycol, le pentylène glycol, l'hexylène glycol, le dipropylène glycol, le diéthylène glycol, le 2-butoxyéthanol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther de diéthylèneglycol, le monométhyléther de diéthylèneglycol et leurs mélanges, plus préférentiellement l'éthanol.
- [0486] Le pH des compositions **(B)**, **(C)** et **(C1)** peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalins ou bien encore à l'aide de systèmes tampons, de préférence par au moins un agent acidifiant.
- [0487] Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou

organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

- [0488] De préférence, l'agent acidifiant est un acide minéral, de préférence l'acide chlorhydrique.
- [0489] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les compositions **(A)**, **(B)**, **(C)** et **(C1)** sont anhydres.
- [0490] Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, les compositions **(A)** et **(B)** sont anhydres.
- [0491] Selon un mode de réalisation de l'invention, la composition **(B)** comprend également une ou plusieurs huiles hydrocarbonées iii) telles que définies précédemment. Avantageusement, la ou les huiles hydrocarbonées iii) comprises dans la dispersion huileuse **(A')** et la composition **(B)** sont identiques.
- [0492] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la ou les huiles hydrocarbonées iii) comprises dans la composition **(B)** sont choisies parmi les huiles hydrocarbonées ayant de 8 à 14 atomes de carbone, en particulier les huiles apolaires décrites précédemment. Encore plus préférentiellement, l'huile hydrocarbonée comprise dans la composition **(B)** est l'isododécane.
- [0493] Selon encore un autre mode avantageux de l'invention, la composition **(B)** comprend de l'eau et comprend iv) un ou plusieurs composé(s) aminé(s) choisi(s) parmi les composés polyaminés ayant au moins deux groupes amine primaire et/ou amine secondaire tels que définis précédemment en émulsion de type huile dans eau (H/E) ou « oil in water (O/W) ».
- [0494] Les compositions **(A)**, **(B)**, **(C)** et **(C1)** peuvent être mise en œuvre sur fibres kératiniques sèches ou humides, ainsi que sur tous types de fibres, claires ou foncées, naturelles ou colorées, permanentées, décolorées ou défrisées.
- [0495] L'application sur les fibres peut être mise en œuvre par tout moyen classique, en particulier au moyen d'un peigne, d'un pinceau, d'une brosse ou aux doigts.
- [0496] Après l'application d'une ou plusieurs des compositions **(A)**, **(B)**, **(C)** et **(C1)** les fibres peuvent être laissées à sécher ou séchées, par exemple à une température supérieure ou égale à 30 °C. Selon un mode de réalisation particulier, cette température est supérieure ou égale à 40°C. Selon un mode de réalisation particulier, cette température est supérieure ou égale à 40°C et inférieure à 120°C.
- [0497] De préférence, si les fibres sont séchées, elles le sont, en plus d'un apport de chaleur, avec un flux d'air.
- [0498] Durant le séchage, une action mécanique sur les mèches peut être exercée telle qu'un peignage, un brossage, le passage des doigts. Cette opération peut de même être réalisée une fois les fibres séchées, naturellement ou non.

- [0499] La ou les étape(s) de séchage du procédé de l'invention peu(ven)t être mise(s) en œuvre avec un dispositif de séchage tel qu'un casque, un sèche-cheveux, un fer à lisser ou un climazon.
- [0500] Lorsque la ou les étape(s) de séchage est(ont) mise(s) en œuvre avec un casque ou un sèche-cheveux, la température du séchage peut aller de 40°C à 110°C, de préférence de 50°C à 90°C.
- [0501] Le procédé peut également comprendre après l'application d'une ou plusieurs des compositions (A), (B), (C) et (C1) une étape de traitement thermique des fibres kératiniques à l'aide d'un moyen de chauffage à une température d'au moins 120°C.
- [0502] De préférence, l'étape de traitement thermique est réalisée à une température allant de 120°C à 230°C, plus préférentiellement de 150°C à 210°C, encore plus préférentiellement de 160°C à 210°C, mieux de 180°C à 210°C.
- [0503] Avantageusement, le moyen de chauffage est choisi parmi un fer à lisser, un fer à cranter ou à friser, un fer à vapeur et un peigne chauffant, de préférence un fer à lisser, un fer à cranter ou à friser ou un fer à vapeur, plus préférentiellement un fer à lisser.
- [0504] Avantageusement, le moyen de chauffage est un fer à lisser, un fer à cranter ou à friser ou un fer à vapeur. Selon ce mode de réalisation, le moyen de chauffage est appliqué sur des cheveux secs, c'est-à-dire des cheveux préalablement séchés à l'air ou à l'aide d'un dispositif de type sèche-cheveux ou casque chauffant dont la température est inférieure à 120°C.
- [0505] Plus préférentiellement, l'étape de traitement thermique à l'aide d'un moyen de chauffage étant un fer à lisser, un fer à cranter ou à friser ou un fer à vapeur, de préférence un fer à lisser, est réalisée à une température allant de 120° à 230, notamment de 150°C à 210°C, encore plus préférentiellement de 160°C à 210°C, mieux de 180°C à 210°C.
- [0506] De préférence, la durée de traitement thermique des cheveux à l'aide d'un moyen de chauffage étant un fer à lisser, un fer à cranter ou à friser ou un fer à vapeur, de préférence un fer à lisser, va de 100 millisecondes à 2 minutes, plus préférentiellement de 500 millisecondes à 1 minute, plus préférentiellement encore de 1 seconde à 30 secondes, encore mieux de 3 secondes à 20 secondes, voire de 4 secondes à 10 secondes. Cette étape de traitement thermique peut être répétée plusieurs fois sur chaque mèche de cheveux.
- [0507] Le moyen de chauffage étant un fer à lisser, un fer à cranter ou à friser ou un fer à vapeur, de préférence un fer à lisser, peut être appliqué sur les cheveux par touches séparées successives de quelques secondes, ou par déplacement ou glissement progressif le long des cheveux.
- [0508] De préférence, l'application du moyen de chauffage étant un fer à lisser, un fer à cranter ou à friser ou un fer à vapeur, de préférence un fer à lisser, se fait en

mouvement continu de la racine à la pointe des cheveux, en un ou plusieurs passages.

[0509] Après ces étapes, un rinçage et/ou un shampoing terminal peut éventuellement être réalisé.

### **Composition particulière**

[0510] Selon un deuxième aspect, la présente invention a pour objet une composition (**C1**) comprenant :

- un ou plusieurs composé(s) **A** tels que définis précédemment ; et
- un ou plusieurs composé(s) **B** tels que définis précédemment ; et
- un ou plusieurs agent(s) colorant(s) tels que définis précédemment ; et
- un ou plusieurs composé(s) **D** tels que définis précédemment ; et
- éventuellement un ou plusieurs composé(s) **E** tels que définis précédemment.

### **Exemples**

[0511] Les exemples qui suivent permettent de mieux comprendre l'invention sans toutefois présenter un caractère limitatif.

[0512] **Exemple 1 : Préparation des dispersions huileuses (A<sub>1</sub>' )**

[0513] Les dispersions huileuses (**A<sub>1</sub>'**) sont formées dans leur ensemble [particules i) + agent stabilisant ii)] à :

- 70 % en poids d'Acrylate d'Éthyle ;
- 10 % en poids d'Anhydride Maléique ; et
- 20 % en poids d'Acrylate d'Isobornyle.

[0514] La préparation de ces dispersions huileuses a été réalisée dans un réacteur piloté de 1 litre. La synthèse est réalisée en deux étapes :

[0515] Lors d'une première étape, l'Acrylate d'Isobornyle est mis à polymériser dans l'Isododécane / Acétate d'éthyle (60/40) en présence d'une petite quantité d'Acrylate d'Éthyle et d'un amorceur radicalaire (T21S). En première étape, le ratio massique Acrylate d'Isobornyle / Acrylate d'Éthyle est 92/8.

[0516] Lors de la seconde étape, le reste de l'Acrylate d'Éthyle et l'Anhydride Maléique sont coulés en présence d'Isododécane / Acétate d'éthyle (60/40) et d'amorceur radicalaire Trigonox 21S (T21S).

[0517] Après un stripping, le polymère se trouve à un extrait sec de 52 % dans l'Isododécane. Les ratios employés pour obtenir l'agent stabilisant et le cœur particulaire sont résumés dans le tableau ci-dessous :

[0518] [Tableaux1]

	Pourcentage massique Agent stabilisant – Cœur particulaire	Monomère	Pourcentage massique dans l'agent stabilisant et le cœur particulaire
Agent stabilisant ii)	22	Acrylate d'Isobornyle	92
		Acrylate d'éthyle	8
Cœur particulaire i)	78	Acrylate d'Ethyle	87
		Anhydride maléique	13

**Quantité de réactifs :****Etape 1 :**

[0519] [Tableaux2]

Réactifs	Masse (g)
Acrylate d'Isobornyle	50
Acrylate d'Ethyle	4
T21S	0,54
Isododécane / AcOEt (60/40)	96

[0520] Isododécane / AcOEt (60/40) ajouté entre les deux étapes :

[0521] [Tableaux3]

Réactif	Masse (g)
Isododécane / AcOEt (60/40)	80

**Etape 2 :**

[0522] [Tableaux4]

Réactifs	Masse (g)	Masse ajoutée dans le bécher pour la coulée (g)
Acrylate d'Ethyle	171	196,65
Anhydride Maléique	25	28,7
T21S	1,96	2,25
Isododécane / AcOEt (60/40)	196	225,4

**Protocole expérimental :**

- [0523] Dans un réacteur en pied de cuve, sont introduits l'Isododécane / Acétate d'éthyle (60/40), l'Acrylate d'Isobornyle, l'Acrylate d'Ethyle et le T21S. Le milieu est chauffé à 90°C, sous argon et sous agitation. L'extrait sec lors de cette première étape est de 35,9 %.
- [0524] Après 2 h de chauffe, la RMN indique une consommation de 97 % de l'Acrylate d'Isobornyle (Consommation de l'Acrylate d'Ethyle : 97 %).
- [0525] Après 2 h de réaction, dans le pied de cuve, de l'Isododécane / Acétate d'éthyle (60/40), sont introduits. On chauffe à 90 °C dans le milieu.
- [0526] Une fois le milieu à 90 °C, on introduit en 2 h par une coulée l'Acrylate d'Ethyle / Anhydride Maléique, l'Isododécane / Acétate d'éthyle (60/40), et le T21S. A la fin de la coulée le milieu est laiteux. L'extrait sec est de 40 %.
- [0527] Après 7 h de synthèse il reste des traces des monomères de départ.
- [0528] On réalise ensuite un stripping de 1L d'Isododécane et de l'acétate d'éthyle (la RMN indique qu'il n'y a plus de monomères et l'acétate d'éthyle est totalement retiré de la dispersion). L'extrait sec est d'environ 52 %.
- [0529] **Exemple 2 : Préparation des dispersions huileuses (A<sub>2</sub>' )**
- [0530] Les dispersions huileuses (A<sub>2</sub>' ) sont formées dans leur ensemble [particules i) + agent stabilisant ii)] à :
- 75 % en poids d'Acrylate d'Éthyle ;
  - 5 % en poids d'Anhydride Maléique ; et
  - 20 % en poids d'Acrylate d'Isobornyle.
- [0531] La préparation de ces dispersions huileuses a été réalisée dans un réacteur piloté de 1 litre. La synthèse est réalisée en deux étapes :
- [0532] Lors d'une première étape, l'Acrylate d'Isobornyle est mis à polymériser dans l'Isododécane / Acétate d'éthyle (60/40) en présence d'une petite quantité d'Acrylate d'Ethyle et d'un amorceur radicalaire (T21S). En première étape, le ratio massique Acrylate d'Isobornyle / Acrylate d'Ethyle est 92/8.
- [0533] Lors de la seconde étape, le reste de l'Acrylate d'Ethyle et l'Anhydride Maléique sont coulés en présence d'Isododécane / Acétate d'éthyle (60/40) et d'amorceur radicalaire Trigonox 21S (T21S).
- [0534] Après un stripping, le polymère se trouve à un extrait sec de 49 % dans l'Isododécane. Les ratios employés pour obtenir l'agent stabilisant et le cœur particulaire sont résumés dans le tableau ci-dessous :

[0535] [Tableaux5]

	Pourcentage massique Agent stabilisant – Cœur particulaire	Monomère	Pourcentage massique dans l'agent stabilisant et le cœur particulaire
Agent stabilisant ii)	22	Acrylate d'Isobornyle	92
		Acrylate d'éthyle	8
Cœur particulaire i)	78	Acrylate d'Ethyle	94
		Anhydride maléique	6

**Quantité de réactifs :****Etape 1 :**

[0536] [Tableaux6]

Réactifs	Masse (g)
Acrylate d'Isobornyle	50
Acrylate d'Ethyle	4
T21S	0,52
Isododécane / AcOEt (60/40)	96

[0537] Isododécane / AcOEt (60/40) ajouté entre les deux étapes :

[0538] [Tableaux7]

Réactif	Masse (g)
Isododécane / AcOEt (60/40)	80

**Etape 2 :**

[0539] [Tableaux8]

Réactifs	Masse (g)	Masse ajoutée dans le bécher pour la coulée (g)
Acrylate d'Ethyle	183,5	211,03
Anhydride Maléique	12,5	14,38
T21S	1,96	2,25
Isododécane / AcOEt (60/40)	196	225,4

**Protocole expérimental :**

- [0540] Dans un réacteur en pied de cuve, sont introduits l'Isododécane / Acétate d'éthyle (60/40), l'Acrylate d'Isobornyle, l'Acrylate d'Ethyle et le T21S. Le milieu est chauffé à 90°C, sous argon et sous agitation. L'extrait sec lors de cette première étape est de 35,9 %.
- [0541] Après 2 h de chauffe, la RMN indique une consommation de 98 % de l'Acrylate d'Isobornyle (Consommation de l'Acrylate d'Ethyle : 97 %).
- [0542] Après 2 h de réaction, dans le pied de cuve, de l'Isododécane / Acétate d'éthyle (60/40), sont introduits. On chauffe à 90 °C dans le milieu.
- [0543] Une fois le milieu à 90 °C, on introduit en 2 h par une coulée l'Acrylate d'Ethyle / Anhydride Maléique, l'Isododécane / Acétate d'éthyle (60/40), et le T21S. A la fin de la coulée le milieu est laiteux. L'extrait sec est de 40 %.
- [0544] Après 7 h de synthèse il reste des traces des monomères de départ.
- [0545] On réalise ensuite un stripping de 1L d'Isododécane et de l'acétate d'éthyle (la RMN indique qu'il n'y a plus de monomères et l'acétate d'éthyle est totalement retiré de la dispersion). L'extrait sec est d'environ 49 %.

### **Exemples 3 à 22**

#### **Compositions testées**

- [0546] Les compositions suivantes ont été préparées puis utilisées dans les exemples qui suivent. Les quantités sont données en g pour 100 g de composition.

#### **Composition (A1) à (A7)**

[0547] [Tableaux9]

<b>Ingrédients</b>	<b>A1</b>	<b>A2</b>	<b>A3</b>	<b>A4</b>	<b>A5</b>	<b>A6</b>	<b>A7</b>
Association de particule de l'exemple 1, ingrédients i) + ii)	15 (M.A.)	-	15 (M.A.)	15 (M.A.)	-	15 (M.A.)	15 (M.A.)
Association de particule de l'exemple 2, ingrédients i) + ii)	-	15 (M.A.)	-	-	15 (M.A.)	-	-
Oxyde de fer Rouge, CI 77491	6	-	-	-	-	-	6
Nacre	-	6	-	-	-	6	-
D&C Red 7	-	-	6	-	-	-	-
Blue 1	-	-	-	6	6	-	-
Titanium butoxyde (CAS# 5593-70-4 commercialisé par la société Sigma-Aldrich)	-	-	-	-	-	-	5
isododécane	Qsp 100	Qsp 100	Qsp 100	Qsp 100	Qsp 100	Qsp 100	Qsp 100

[0548] M.A. : Matière Active

**Composition (B1) à (B9)**

[0549] [Tableaux10]

<b>Ingrédients</b>	<b>B1</b>	<b>B2</b>	<b>B3</b>	<b>B4</b>	<b>B5</b>	<b>B6</b>	<b>B7</b>	<b>B8</b>	<b>B9</b>
3-aminopropyl-triethoxysilane (Silsoft A-1100 commercialisé par la société Momentive Performance)	10	-	-	-	-	10	10	-	10
(3-Mercaptopropyl) Trimethoxysilane (CAS# 4420-74-0 commercialisé par la société Sigma-Aldrich)	-	10	-	-	10	-	-	10	-
Hydroxymethyltriethoxysilane en solution à 50% dans l'éthanol (SIH6175.0 commercialisé par la société Gelest)	-	-	10	10	-	-	-	-	-
Tetraethoxysilane (CAS# 78-10-4 commercialisé par la société Sigma-Aldrich)	-	-	-	-	5	-	-	-	5
Chitosan (Kiosmetine CSG commercialisé par la société Kitozyme)	-	-	-	5	-	5	-	5	-
Titanium butoxyde (CAS# 5593-70-4 commercialisé par	-	-	5	-	-	-	5	-	-

la société Sigma-Aldrich)									
Solution aqueuse ajustée à pH 1 avec acide chlorhydrique	2,4	2,8	2,8	2,8	4.0	2,4	2,4	2,8	3,7
Ethanol	Qsp 100	Qsp 100	Qsp 100	Qsp 100	Qsp 100	Qsp 100	Qsp 100	Qsp 100	Qsp 100

**Composition (C1) à (C7)**

[0550] [Tableaux11]

<b>Ingrédients</b>	<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>C3</b>	<b>C4</b>	<b>C5</b>	<b>C6</b>	<b>C7</b>
3-aminopropyl-triéthoxysilane (Silsoft A-1100 commercialisé par la société Momentive Performance)	-	-	-	-	5	-	5
Hydroxymethyltriéthoxysilane en solution à 50% dans l'éthanol (SIH6175.0 commercialisé par la société Gelest)	-	-	-	-	-	-	-
3-(Triéthoxysilyl)propyl isocyanate (CAS# 24801-88-5 com- mercialisé par la société Sigma- Aldrich)	-	-	-	5	-	-	-
Tetraéthoxysilane (CAS# 78-10-4 commercialisé par la société Sigma-Aldrich)	-	-	-	-	-	-	5
Zirconium propoxyde (CAS# 23519-77-9 com- mercialisé par la société Sigma- Aldrich)	-	5	-	-	-	-	-
Titanium butoxyde (CAS# 5593-70-4 commercialisé par la société Sigma-Aldrich)	5	-	-	-	-	-	-
Aluminium acétate basique (CAS# 142-03-0 commercialisé par la société Sigma-Aldrich)	-	-	-	-	-	5	-
Chlorure de Cérium (CeCl <sub>3</sub> ) (CAS# 7790-86-5 commercialisé par la société Sigma-Aldrich)	-	-	5	-	-	-	-
Solution aqueuse ajustée à pH 1 avec acide chlorhydrique	-	-	-	1,09	1,22	-	1,3
Eau	-	-	Qsp 100	-	-	-	-

Ethanol	Qsp	Qsp	-	Qsp	Qsp	Qsp	Qsp
	100	100		100	100	100	100

### Protocole d'application

- [0551] Le protocole d'application mis en œuvre dans les exemples suivants comprend l'application soit de deux compositions distinctes soit de trois compositions distinctes avec éventuellement une étape de traitement thermique des cheveux à l'aide d'un fer à lisser.
- [0552] Les mèches de cheveux utilisées sont des mèches de cheveux de type cheveux naturels à 90% blanc (également nommé 90% BN).
- [0553] Protocole d'application N°1 (avec deux compositions distinctes)
- [0554] Le protocole d'application avec deux compositions distinctes comprend les étapes suivantes :
- Application sur une mèche de cheveux secs de la composition (Ax) selon un rapport de bain de 0,5 g de composition (Ax)/ g de cheveux ; puis
  - Séchage de la mèche au sèche-cheveux ; puis
  - Application sur la mèche de la composition (Bx) selon un rapport de bain de 0,5 g de composition (Bx) / g de cheveux ; puis
  - Séchage de la mèche au sèche-cheveux.
- [0555] Protocole d'application N°2 (avec trois compositions distinctes)
- [0556] Le protocole d'application avec trois compositions distinctes comprend les étapes suivantes :
- Application sur une mèche de cheveux secs de la composition (Cx) selon un rapport de bain de 0,5 g de composition (Cx) / g cheveux ; puis
  - Application sur la mèche de la composition (Ax) selon un rapport de bain de 0,5 g de composition (Ax) / g de cheveux ; puis
  - Séchage de la mèche au sèche-cheveux ; puis
  - Application sur la mèche de la composition (Bx) selon un rapport de bain de 0,5 g de composition (Bx) / g de cheveux ; puis
  - Séchage de la mèche au sèche-cheveux.
- [0557] Protocole d'application N°3 (avec trois compositions distinctes)
- [0558] Le protocole d'application avec trois compositions distinctes comprend les étapes suivantes :
- Application sur une mèche de cheveux secs de la composition (Ax) selon un rapport de bain de 0,5 g de composition (Ax) / g de cheveux ; puis
  - Séchage de la mèche au sèche-cheveux ; puis
  - Application sur la mèche de la composition (Bx) selon un rapport de bain de 0,5 g de composition (Bx) / g de cheveux ; puis

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

[0559] Protocole d'application N°4 (avec trois compositions distinctes et fer à lisser)

[0560] Le protocole d'application avec trois compositions distinctes comprend les étapes suivantes :

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

[0561] - La mèche est lissée à l'aide d'un fer à lisser à une température de 180°C, en appliquant 10 passages de manière régulière tout au long de la mèche.

[0562] Protocole d'application N°5 (avec trois compositions distinctes et fer à lisser)

[0563] Le protocole d'application avec trois compositions distinctes comprend les étapes suivantes :

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

[0564] - La mèche est lissée à l'aide d'un fer à lisser à une température de 180°C, en appliquant 10 passages de manière régulière tout au long de la mèche, puis

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

[0565] - Application sur la mèche de la composition (Cx) selon un rapport de bain de 0,5 g de composition (Cx) / g de cheveux ; puis

- Séchage de la mèche au sèche-cheveux.

[0566] Les compositions ainsi que le protocole mis en œuvre dans chacun des exemples sont résumés dans le tableau ci-après.

[0567] [Tableaux12]

<b>Exemples</b>	<b>Invention/Comparatif</b>	<b>Compositions</b>	<b>Protocole</b>
<b>Exemple 3</b>	Comparatif	A1 / B1	1
<b>Exemple 4</b>	Comparatif	A2 / B2	1
<b>Exemple 5</b>	Invention	C1 / A1 / B1	2
<b>Exemple 6</b>	Invention	C2 / A2 / B2	2
<b>Exemple 7</b>	Invention	C3 / A3 / B3	2
<b>Exemple 8</b>	Invention	C2 / A1 / B1	1
<b>Exemple 9</b>	Invention	C4 / A4 / B4	2
<b>Exemple 10</b>	Invention	C3 / A1 / B3	2
<b>Exemple 11</b>	Invention	C3 / A1 / B5	2
<b>Exemple 12</b>	Invention	C6 / A5 / B6	2
<b>Exemple 13</b>	Invention	C3 / A3 / B2	2
<b>Exemple 14</b>	Invention	A6 / B1 / C1	3
<b>Exemple 15</b>	Invention	A3 / B7	1
<b>Exemple 16</b>	Invention	A7 / B1	1
<b>Exemple 17</b>	Invention	C6 / A5 / B5	2
<b>Exemple 18</b>	Invention	C6 / A5 / B8	2
<b>Exemple 19</b>	Invention	C5 / A5 / B9	5
<b>Exemple 20</b>	Invention	C7 / A5 / B9	4
<b>Exemple 21</b>	Invention	C5 / A5 / B6	5
<b>Exemple 22</b>	Invention	C7 / A5 / B6	2

### Évaluation de la montée de la coloration

[0568] La montée de de la coloration ( $\Delta E_{\text{montée}}$ ) a été évaluée dans le système CIE  $L^*a^*b^*$ , au moyen d'un spectrophotomètre Minolta CM-3610d.

[0569] Dans ce système  $L^* a^* b^*$ ,  $L^*$  représente l'intensité de la couleur,  $a^*$  indique la nuance de la couleur sur l'axe de couleur vert/rouge et  $b^*$  la nuance de la couleur sur l'axe de couleur bleu/jaune. Plus la valeur de  $L^*$  est faible, plus la couleur est foncée ou très intense. Plus la valeur de  $a^*$  est élevée plus la nuance est rouge et plus la valeur de  $b^*$  est élevée plus la nuance est jaune.

[0570] Dans le tableau ci-dessous, on calcule la valeur de  $\Delta E_{\text{montée}}$  à partir des valeurs de

$L^*a^*b^*$  selon l'équation suivante :

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

Dans l'équation,  $L^*$ ,  $a^*$  et  $b^*$  représentent les valeurs mesurées sur les mèches après traitement, et  $L_0^*$ ,  $a_0^*$  et  $b_0^*$  représentent les valeurs mesurées sur des mèches témoin non traités.

Plus la valeur de  $\Delta E^*$  est grande, meilleure est la montée ou la variation de la couleur. Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous.

### Montée de la coloration

[0571] Les valeurs de montée de la coloration mesurées sont résumées dans le tableau ci-après.

[0572] [Tableaux13]

Exemples	$\Delta E_{\text{montée}}$
Exemple 3	28,34
Exemple 4	22,69
Exemple 5	32,99
Exemple 6	23,78
Exemple 7	30,59
Exemple 8	33,12
Exemple 9	38,46
Exemple 10	27,8
Exemple 11	33,61
Exemple 12	38,89
Exemple 13	40,06
Exemple 14	16,29
Exemple 15	35,57
Exemple 16	32,49
Exemple 17	41,08
Exemple 18	40,06
Exemple 19	40,9
Exemple 20	39,04
Exemple 21	41,96
Exemple 22	39,24

[0573] Le procédé selon l'invention permet d'obtenir une montée de la coloration satisfaisante.

[0574] **Évaluation de la rémanence de la couleur au shampooing**

[0575] La rémanence de la couleur des mèches de certains des exemples a été évaluée dans le système CIE  $L^*a^*b^*$ , au moyen d'un spectrophotomètre Minolta CM-3610d.

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

[0576] La rémanence de la coloration est évaluée par l'écart de couleur  $\Delta E_{\text{rémanence}}$  entre les mèches colorées avant shampooing, puis après avoir subi 5 shampooings selon le protocole décrit ci-après. Plus la valeur de  $\Delta E_{\text{rémanence}}$  est faible, plus la couleur est rémanente aux shampooings.

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

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

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

**Protocole de shampooing intensif**

[0577] Les évaluations de résistance au shampooing ont été conduites selon le protocole de shampooing suivant, 24h après application des compositions selon le protocole d'application décrit précédemment :

Les mèches de cheveux colorées sont peignées, humidifiées sous l'eau à 35°C avant d'être passées entre les doigts 5 fois pendant 5 secondes. Les mèches de cheveux sont ensuite essorées entre deux doigts.

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

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

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

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

### Rémanence de la couleur

[0578] Les valeurs de rémanence de la coloration mesurées sont résumées dans le tableau ci-après.

[0579] [Tableaux14]

Exemples	Nombre de shampooings	Mesures Colorimétriques			
		L*	a*	b*	$\Delta E_{\text{rémanence}}$
<b>Exemple 3</b>	0	42,37	21,1	17,77	-
	5	59,28	3,9	12,44	24,70
<b>Exemple 4</b>	0	45,84	15,55	19,79	-
	5	56,04	3,41	11,74	17,78
<b>Exemple 5</b>	0	39,99	25,07	18,67	-
	5	40,25	24,24	18,5	0,89
<b>Exemple 6</b>	0	45,47	16,36	20,67	-
	5	47,82	10,62	14,63	8,66
<b>Exemple 8</b>	0	38,01	23,67	17,82	-
	5	49,29	13,56	13,75	15,68
<b>Exemple 10</b>	0	40,51	19,16	14,73	-
	5	49,7	11,05	12,85	12,40
<b>Exemple 11</b>	0	36,85	23,31	17,4	-
	5	47,34	15,27	14,35	13,56
<b>Exemple 14</b>	0	51,75	13,45	15,43	-
	5	55,68	11,32	17,16	4,79
<b>Exemple 17</b>	0	32,04	-15,42	-12,75	-
	5	41,88	-13,07	-5,49	12,45
<b>Exemple 19</b>	0	31,62	-14,8	-12,35	-
	5	43,21	-10,91	-2,89	15,46
<b>Exemple 20</b>	0	33,36	-13,49	-12,09	-
	5	43,94	-9,87	-2,88	14,49

[0580] Le procédé de coloration selon l'invention permet d'obtenir une meilleure rémanence au shampooing que le procédé comparatif des exemples 3 et 4.

## Revendications

[Revendication 1]

Procédé de coloration des fibres kératiniques comprenant les étapes i) à iii) et éventuellement l'étape iv) suivantes :

- i) application sur les fibres kératiniques d'au moins un composé **A** portant au moins une fonction chimique réactive **A**, la ou les fonctions chimiques réactives **A** étant choisies parmi les fonctions suivantes :
- époxyde ;
  - vinyle et vinyle activée, en particulier, acrylonitrile, esters acrylique et méthacrylique, acide et esters crotonique, acide et esters cinnamique, styrène et dérivés, butadiène, éthers de vinyle, vinylcétone, esters maléiques, vinyl sulfones, maléimides ;
  - anhydride, chlorure d'acide et esters d'acide carboxylique ;
  - aldéhydes, acétals, hémi-acétals, aminaux, hémi aminaux ;
  - isocyanate ;
  - thiocyanate ;
  - cétones dont les alpha-hydroxycétones, alpha-halocétones ;
  - lactones, thiolactones ;
  - imines ;
  - imides ;
  - N-hydroxysuccinimide esters ;
  - imidates ;
  - thiosulfate ;
  - oxazine et oxazoline ;
  - oxazinium et oxazolinium ;
  - halogénures d'alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>30</sub> ou d'aryle ou d'aralkyle en C<sub>6</sub> à C<sub>30</sub> notamment iodures, chlorures, bromures ;
  - halogénures de cycle insaturé, carboné ou hétérocycle ;
  - halogénures de sulfonyle de formule RSO<sub>2</sub>X, dans laquelle X= Cl ou F et R est un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>30</sub> ;
  - carbonates cycliques ;
  - diazonium ;
  - carbodiimide ;
  - et leurs mélanges ; et
- ii) application sur les fibres kératiniques d'au moins un composé **B** choisi parmi les alcoxy-silanes, le ou les composé(s) **B** étant différent(s) du ou des composé(s) **A** ; et
- iii) application sur les fibres kératiniques d'un ou plusieurs agent(s)

colorant(s) choisi(s) parmi les colorants directs, les colorants d'oxydation, les pigments et leurs mélanges ; et

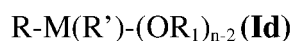
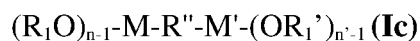
iv) application sur les fibres kératiniques d'un ou plusieurs composé(s)

**D** choisi(s) parmi :

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

β) les composés de métal appartenant au groupe des terres rares ; et/ou

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



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

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

- **n** et **n'** représentent respectivement les valences des atomes représentés par **M** et **M'** ;

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

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

hydroxy ou carbonyle ;

- **R''** représente -O-, -NR<sub>2</sub>-, -S- ou un groupe divalent hydrocarboné, linéaire, cyclique ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 2 à 20 atomes de carbone, éventuellement interrompu par 1 à 20 hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P notamment O ou N, avec **R<sub>2</sub>** représentant un groupe hydrocarboné, linéaire, cyclique ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 2 à 20 atomes de carbone ;

étant entendu que :

- lorsque l'étape iv) est présente, les étapes i) à iv) sont mises en œuvre séparément ou au moins deux des étapes i) à iv) sont mises en œuvre simultanément ; et

- lorsque l'étape iv) est absente, au moins deux des étapes i) à iii) sont mises en œuvre séparément et le ou les composé(s) **B** sont répartis dans au moins deux compositions distinctes qui sont appliquées séparément sur les fibres kératiniques.

[Revendication 2]

Procédé selon la revendication précédente, dans lequel la ou les fonctions chimiques réactives **A** sont choisies parmi les fonctions anhydride, chlorure d'acide, esters d'acide carboxylique, époxyde, et leurs mélanges, de préférence parmi les fonctions anhydride, chlorure d'acide, esters d'acide carboxylique, et leurs mélanges, plus préférentiellement la ou les fonctions chimiques réactives **A** sont des fonctions anhydride.

[Revendication 3]

Procédé selon la revendication précédente, dans lequel le ou les composés **A** sont des polymères, de préférence des polymères contenant le motif anhydride maléique.

[Revendication 4]

Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le ou les composé(s) **A** sont compris dans une composition (**A**) qui est appliquée sur les fibres kératiniques, la composition (**A**) étant ou comprenant de préférence une dispersion huileuse (**A'**) qui comprend le ou les composé(s) **A**.

[Revendication 5]

Procédé selon la revendication précédente, dans lequel la dispersion huileuse (**A'**) comprend :

i) le ou les composés **A** sous la forme d'une ou plusieurs particule(s) constituée(s) d'un ou plusieurs copolymère(s) éthylénique(s):

a) de (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)(alkyl)acrylate de (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle, et

b) de composé anhydride à insaturation éthylénique ; et

ii) un ou plusieurs agent(s) stabilisant(s) constitué(s) de polymères éthy-

léniques choisis parmi :

c) les polymères de monomères (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)(alkyl)acrylate de (C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)cycloalkyle ; et

d) les copolymères de (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)(alkyl)acrylate de (C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)cycloalkyle et (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)(alkyl)acrylate de (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle ; et

iii) une ou plusieurs huile(s) hydrocarbonée(s).

[Revendication 6]

Procédé selon la revendication précédente, dans lequel le monomère a)

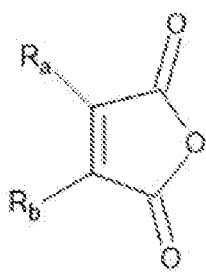
(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)(alkyl)acrylate de (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle est de formule H<sub>2</sub>

C=C(R)-C(O)-O-R' avec **R** représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle tel que méthyle, et **R'** représentant un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle tel que méthyle ou éthyle, de préférence le monomère a) (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)(alkyl)acrylate de (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle est un monomère (méth)acrylate de (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle, plus préférentiellement le monomère a) (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>

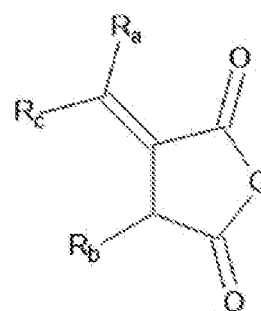
)(alkyl)acrylate de (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle est choisi parmi le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'éthyle, le (méth)acrylate de n-propyle, le (méth)acrylate d'isopropyle, le (méth)acrylate de n-butyle, ou le (méth)acrylate de tertio-butyle; encore plus préférentiellement le monomère a) (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)(alkyl)acrylate de (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle est choisi parmi l'acrylate de méthyle et l'acrylate d'éthyle.

[Revendication 7]

Procédé selon la revendication 5 ou 6, dans lequel le monomère b) anhydride à insaturation éthylénique est choisi parmi les dérivés de l'anhydride maléique (**Ib'**) et l'anhydride itaconique (**IIb'**) :



(Ib')



(IIb')

Formules (**Ib'**) et (**IIb'**) dans lesquelles **R<sub>a</sub>**, **R<sub>b</sub>** et **R<sub>c</sub>**, identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle, de préférence **R<sub>a</sub>**, **R<sub>b</sub>**, et **R<sub>c</sub>** représentent un atome d'hydrogène, de préférence parmi les dérivés de l'anhydride maléique (**Ib'**), plus préférentiellement le monomère b) anhydride à insaturation éthylénique est l'anhydride maléique.

[Revendication 8]

Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, dans lequel le

ou les polymères des particules i) de la dispersion huileuse (**A'**) comprennent, ou consistent essentiellement en, de 80 à 99,99 % en poids, de monomère a) et de 0,01 à 20 % en poids de monomère b), par rapport au poids total du polymère.

[Revendication 9]

Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 8, dans lequel le ou les agent(s) stabilisant(s) ii) de la dispersion huileuse (**A'**) sont constitués de polymères éthyléniques choisis parmi :

c) les polymères de monomères de formule  $H_2C=C(R)-C(O)-O-R''$  avec **R** représentant un atome d'hydrogène ou un groupe ( $C_1-C_4$ )alkyle tel que méthyle, et **R''** représentant un groupe ( $C_5-C_{10}$ )cycloalkyle tel que norbornyle, ou isobornyle, de préférence isobornyle ; et

d) les copolymères de  $H_2C=C(R)-C(O)-O-R'$  et de  $H_2C=C(R)-C(O)-O-R''$  avec **R** et **R''** tels que définis précédemment et **R'** représentant un groupe ( $C_1-C_4$ )alkyle tel que méthyle ou éthyle ; de préférence, le ou les agent(s) stabilisant(s) ii) de la dispersion huileuse (**A'**) sont choisis parmi les polymères de (méth)acrylate d'isobornyle, plus préférentiellement, le ou les agent(s) stabilisant(s) ii) de la dispersion huileuse (**A'**) sont choisis parmi l'homopolymère de (méth)acrylate d'isobornyle et les copolymères statistiques de (méth)acrylate d'isobornyle et de (méth)acrylate d'alkyle en  $C_1-C_4$  de préférence présents selon un rapport pondéral (méth)acrylate d'isobornyle / (méth)acrylate d'alkyle en  $C_1-C_4$  supérieur à 4 ; avantageusement, ledit rapport pondéral va de 4,5 à 19.

[Revendication 10]

Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 9, dans lequel la ou les huile(s) hydrocarbonée(s) iii) de la dispersion huileuse (**A'**) sont apolaires i.e. formées uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène, en particulier volatiles ; de préférence choisie(s) parmi les huiles hydrocarbonées ayant de 8 à 14 atomes de carbone ; plus préférentiellement parmi l'isododécane et l'octyldodécanol, encore plus préférentiellement l'isododécane.

[Revendication 11]

Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 10, dans lequel la composition (**A**) comprend une teneur totale en particule(s) i) + agent(s) stabilisant(s) ii) allant de 1 à 50 % en poids, de préférence allant de 2 à 30 % en poids, par rapport au poids total de la composition (**A**).

[Revendication 12]

Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le ou les composé(s) **B** sont choisis parmi les alcoxysilanes de formule (**III**) suivante, leurs oligomères et leurs mélanges :



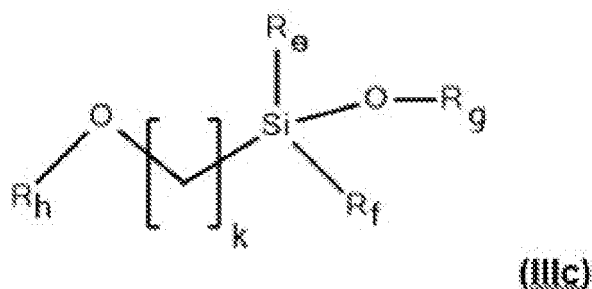
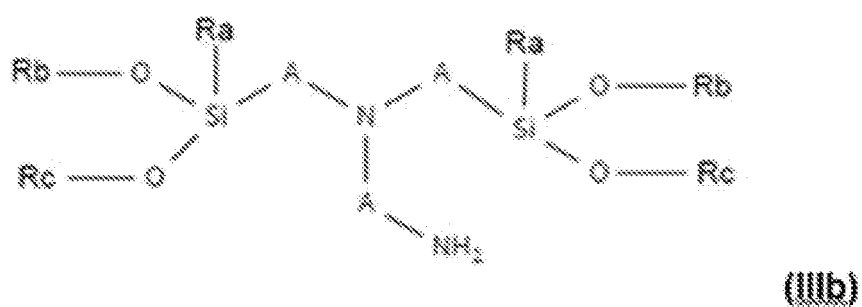
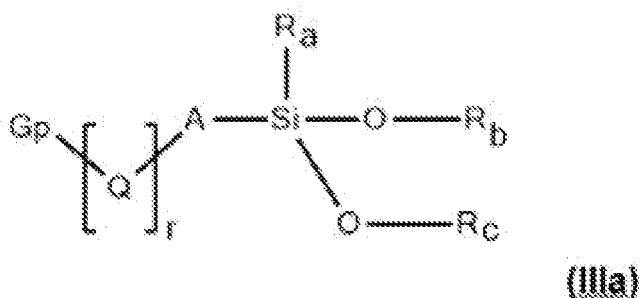
dans laquelle :

- **R<sup>1</sup>** représente indépendamment un groupe alcoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone ou un groupe hydrocarboné en C<sub>1</sub> à C<sub>26</sub>, notamment en C<sub>1</sub> à C<sub>20</sub>, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, cyclique ou acyclique, le groupe hydrocarboné pouvant être substitué par au moins un groupe choisi parmi : hydroxy (–OH) ; thiol (–SH) ; isocyanate (–NCO) ; alcoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone ; cycloalkyle ayant de 3 à 40 atomes de carbone; aryle ayant de 6 à 30 atomes de carbone ; (alkyl)amino (–NHR) dans lequel **R** représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone ; cycloalkylamino ayant de 3 à 40 atomes de carbone, tel que cyclohexylamino ; ureido (–NR<sup>3</sup>(CO)N(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>) dans lequel **R<sup>3</sup>**, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 16 atomes de carbone, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone ; **R<sup>1</sup>** pouvant être interrompu par au moins un hétéroatome ou groupe choisi parmi O, S, carbonyle (CO) ou NR' avec **R'** représentant un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>, de préférence en C<sub>1</sub> à C<sub>5</sub> tel que C<sub>2</sub> ou C<sub>3</sub>, le groupe hydrocarboné étant éventuellement substitué par un groupe hydroxy (–OH) ou un groupe - SiRzRtRu avec **Rz** représentant un groupe alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone notamment un groupe méthyl, ou un groupe alcoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, notamment un groupe éthoxy, ou un groupe hydroxy, **Rt** et **Ru** représentant indépendamment un groupe hydroxy ou groupe alcoxy ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, notamment un groupe éthoxy ; étant entendu qu'au moins un des **Rz**, **Rt**, **Ru** représente un groupe alcoxy ;
  - **R<sup>2</sup>** représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, plus préférentiellement de 1 à 3 atomes de carbone ;
  - **x** désigne un nombre entier allant de 1 à 3 ;
- étant entendu qu'au moins un des **R<sup>2</sup>** représente un groupe alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, plus préférentiellement de 1 à 3 atomes de carbone.

[Revendication 13]

Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans

lequel le ou les composé(s) **B** sont choisis parmi les alcoxysilanes de formules **(IIIa)**, **(IIIb)** et/ou **(IIIc)** suivantes, leurs oligomères et leurs mélanges :



Formules **(IIIa)** et **(IIIb)** dans lesquelles :

▪ **R<sub>a</sub>** représente :

- un groupe alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone, plus préférentiellement de 1 à 4 atomes de carbone et encore plus préférentiellement de 1 à 2 atomes de carbone, notamment un groupe méthyl, le groupe alkyle étant éventuellement substitué par un groupe aryle ayant de 6 à 12 atomes de carbone ; ou
- un groupe alcoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone et plus préférentiellement de 1 à 2 atomes de carbone, notamment un groupe éthoxy ; ou
- un groupe aryle ayant de 6 à 12 atomes de carbone ;

▪ **R<sub>b</sub>** et **R<sub>c</sub>**, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de

1 à 10 atomes de carbone et plus préférentiellement de 1 à 6 atomes de carbone, notamment un groupe éthyle, étant entendu que si  $\mathbf{R}_a$  ne représente pas un groupe alcoxy, alors  $\mathbf{R}_b$  et  $\mathbf{R}_c$  ne peuvent représenter simultanément un atome d'hydrogène;

- $\mathbf{A}$  représente un groupe alkylène ayant de 1 à 10 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, pouvant être interrompu par au moins un hétéroatome ou groupe choisi parmi O, S, carbonyle (CO) ou NH, de préférence NH ;

- $\mathbf{Q}$  représente un groupement carbonyle (CO) ;

- $\mathbf{Gp}$  représente un groupe choisi parmi : thiol (-SH) ; isocyanate (-NCO) ; cycloalkyle ayant de 3 à 20 atomes de carbone ; aryle ayant de 6 à 12 atomes de carbone ; (alkyl)amino (-NHR<sub>d</sub>) dans lequel  $\mathbf{R}_d$  représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 16 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, plus préférentiellement de 1 à 4 atomes de carbone ; cycloalkylamino ayant de 3 à 13 atomes de carbone, de préférence de 5 à 10 atomes de carbone tel que cyclohexylamino ; ureido (-NR<sub>e</sub>(CO)N(R<sub>e</sub>)<sub>2</sub>) dans lequel  $\mathbf{R}_e$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 16 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, plus préférentiellement de 1 à 4 atomes de carbone ;

- $\mathbf{r}$  désigne un nombre entier allant de 0 à 1 ;

Formule (IIIc) dans laquelle :

- $\mathbf{R}_e$  et  $\mathbf{R}_f$ , identiques ou différents, représentent :

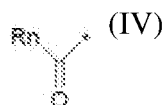
- un groupe alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone, plus préférentiellement de 1 à 4 atomes de carbone et encore plus préférentiellement de 1 à 2 atomes de carbone, notamment un groupe méthyl, ledit groupe alkyle étant éventuellement substitué par un groupe aryle ; ou

- un groupe alcoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone et plus préférentiellement de 1 à 2 atomes de carbone ; ou

- un groupe aryle ayant de 6 à 12 atomes de carbone ;

- $\mathbf{R}_g$  représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, plus préférentiellement de 1 à 4 atomes de carbone, notamment un groupe éthyle ou méthyle, étant entendu que si aucun des  $\mathbf{R}_e$  et  $\mathbf{R}_f$  ne représente un groupe alcoxy, alors  $\mathbf{R}_g$  ne peut représenter un atome d'hydrogène ;

▪  $R_h$  représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone ou un groupe de formule (IV) suivante :



dans laquelle  $R_n$  représente un groupe alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence un groupe méthyle ;

▪  $k$  désigne un nombre entier allant de 0 à 5, de préférence allant de 0 à 3.

[Revendication 14] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel le ou les composé(s) **B** sont choisis parmi le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES), le 3-[Bis(2-hydroxyethyl)amino]propyl-triéthoxysilane, le 3-aminopropylmethyldiéthoxysilane (APMDES), le 3-ureidopropyltriméthoxysilane, le N-cyclohexylaminomethyl triéthoxysilane, le (3-mercaptopropyl)triéthoxysilane, le (3-mercaptopropyl)triméthoxysilane, le 3-(Triéthoxysilylpropyl)ethylenediamine, le 3-(2-Aminoethylamino)propyl]triméthoxysilane, le 3-[2-(2-Aminoethylamino)ethylamino]propyltriméthoxysilane, le 3-ureidopropyltriéthoxysilane, le tetraéthoxysilane (TEOS), le méthyltriméthoxysilane (MTMS), le méthyltriéthoxysilane (MTES), le diméthyl-diéthoxysilane (DMDES), le diéthyl-diéthoxysilane, le dipropyl-diéthoxysilane, le propyltriéthoxysilane, l'isobutyltriéthoxysilane, le phenyltriéthoxysilane, le phenylmethyldiéthoxysilane, le diphenyldiéthoxysilane, le benzyltriéthoxysilane, le benzylmethyldiéthoxysilane, le dibenzyl-diéthoxysilane, l'acétoxymethyltriéthoxysilane, l'hydroxymethyltriéthoxysilane, le 3-(Triéthoxysilyl)propyl isocyanate, leurs oligomères et leurs mélanges, de préférence parmi le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES), le (3-mercaptopropyl)triméthoxysilane, l'hydroxymethyltriéthoxysilane, le 3-(Triéthoxysilyl)propyl isocyanate, le tetraéthoxysilane (TEOS), leurs oligomères et leurs mélanges, plus préférentiellement le composé **B** est le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES).

[Revendication 15] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le ou les composé(s) **D** sont choisis parmi  $\alpha$ ) les sels métalliques choisis parmi les sels de métaux alcalins, les sels de métaux alcalino-terreux tels que les sels de magnésium, les sels de métaux de transition,

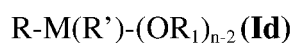
les sels de métaux de post transition tels que les sels d'aluminium ou d'étain, les sels de metalloïdes tels que les sels de bore, leurs hydrates et leurs mélanges, les sels métalliques étant de préférence organiques, plus préférentiellement choisis parmi les citrates, les lactates, les glycolates, les gluconates, les acétates, les propionates, les fumarates, les oxalates, les glycinates, les tartrates, leurs hydrates et leurs mélanges, encore plus préférentiellement choisis parmi les acétates, les lactates ou leurs mélanges tels que l'acétate d'aluminium ou le lactate d'aluminium, le plus préférentiellement l'acétate d'aluminium basique.

[Revendication 16]

Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans lequel le ou les composé(s) **D** sont choisis parmi  $\beta$ ) les composés de métal appartenant au groupe des terres rares, de préférence choisis parmi les sels de terres rares, plus préférentiellement choisis parmi les sels de terres rares inorganiques, encore plus préférentiellement choisis parmi les halogénures tels que les chlorures, les fluorures, les iodures et les bromures, les carbonates, les sulfates, les phosphates, les nitrates, les perchlorates, leurs hydrates et leurs mélanges, le plus préférentiellement choisis parmi les halogénures tels que les chlorures, les fluorures, les iodures et les bromures, les nitrates, leurs hydrates, et leurs mélanges, et mieux choisis parmi les chlorures, les nitrates, leurs hydrates, et leurs mélanges, et encore mieux choisis parmi  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{CeCl}_3$ ,  $\text{YCl}_3$ ,  $\text{LaCl}_3$ , et leurs mélanges, particulièrement choisis parmi  $\text{CeCl}_3$ ,  $\text{YCl}_3$  et leurs mélanges, plus particulièrement le composé **D** est le  $\text{CeCl}_3$ .

[Revendication 17]

Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans lequel le ou les composé(s) **D** sont choisis parmi  $\gamma$ ) les alcoxydes métalliques de formules **(Ia)**, **(Ib)**, **(Ic)** et **(Id)** suivantes et leurs mélanges :



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

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

- $n$  et  $n'$  représentent respectivement les valences des atomes représentés par  $M$  et  $M'$  ;
- $R_1$  et  $R'_1$  identiques ou différents, représentent un groupe hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, ledit groupe hydrocarboné étant éventuellement interrompu par 1 à 20 hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, notamment O ou N ; et/ou ledit groupe hydrocarboné étant éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy ou carbonyle ;
- $R$  et  $R'$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 2 à 20 atomes de carbone, éventuellement interrompu par 1 à 20 hétéroatomes choisis parmi O, N, S et/ou P, notamment O ou N et/ou ledit groupe hydrocarboné étant éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy ou carbonyle ;
- $R''$  représente -O-, -NR<sub>2</sub>-, -S- ou un groupe divalent hydrocarboné, linéaire, cyclique ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 2 à 20 atomes de carbone, éventuellement interrompu par 1 à 20 hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P notamment O ou N, avec  $R_2$  représentant un groupe hydrocarboné, linéaire, cyclique ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 2 à 20 atomes de carbone ;  
de préférence parmi les alcoxydes métalliques de formule **(Ia)** telle que définie précédemment ;  
plus préférentiellement parmi les alcoxydes métalliques de formule **(Ia)** dans laquelle :
- $M$  représente un atome choisi parmi les métaux de transition tels que le titane ou le zirconium, les métaux de la famille des lanthanides, les métaux post-transition tels que l'aluminium ou l'étain, les métalloïdes tels que le bore, ou les métaux alcalino-terreux tels que le magnésium ou calcium;
- $n$  représente la valence de l'atome représenté par  $M$  ;
- $R_1$  représente un groupe hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé, ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone ;  
encore plus préférentiellement parmi les alcoxydes métalliques de formule **(Ia)** dans laquelle :

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

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

- **R<sub>1</sub>** représente un groupe méthyle, éthyle, 2-éthylhexyle, propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle ou t-butyle ;

le plus préférentiellement parmi le zirconium ethoxyde ( $Zr(OC_2H_5)_4$ ), le zirconium propoxyde ( $Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$ ), le zirconium isopropoxyde ( $Zr(OCH(CH_3)_2)_4$ ), le zirconium butoxyde  $Zr(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4$ , le zirconium tert-butoxyde ( $Zr(OC(CH_3)_3)_4$ ), le titanium ethoxyde ( $Ti(OC_2H_5)_4$ ), le titanium propoxyde ( $Ti(OCH_2CH_2CH_3)_4$ ), le titanium isopropoxyde ( $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$ ), le titanium butoxyde ( $Ti(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4$ ), le titanium tert-butoxyde ( $Ti(OC(CH_3)_3)_4$ ), le titanium 2-ethylhexyloxyde ( $Ti(OCH_2CH(C_2H_5)(CH_2)_3CH_3)_4$ ), et leur mélanges ; et mieux parmi le zirconium propoxyde ( $Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$ ), le titanium propoxyde ( $Ti(OCH_2CH_2CH_3)_4$ ), le titanium butoxyde ( $Ti(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4$ ) et leurs mélanges.

[Revendication 18]

Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le procédé comprend en outre une étape v) d'application sur les fibres kératiniques d'un ou plusieurs composé(s) **E** choisi(s) parmi :

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

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

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

de préférence parmi a) les composés aminés choisis parmi les composés polyaminés ayant au moins deux groupes amine primaire et/ou amine secondaire ;

étant entendu que :

- lorsque l'étape iv) est présente, les étapes i) à v) sont mises en œuvre

séparément ou au moins deux des étapes i) à v) sont mises en œuvre simultanément ; et

- lorsque l'étape iv) est absente, au moins deux des étapes i) à iii) et v) sont mises en œuvre séparément et le ou les composé(s) **B** sont répartis dans au moins deux compositions distinctes qui sont appliquées séparément sur les fibres kératiniques.

[Revendication 19] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le ou les agents colorant(s) iii) sont choisis parmi les colorants directs, les pigments et leur mélanges, de préférence parmi les pigments, plus préférentiellement parmi les nacres, les noirs de carbone tel que le Black 2, les oxydes de fer notamment rouge, brun ou noir et les micas enrobés d'oxyde de fer, les pigments triarylméthane notamment bleu et violets tel que le BLUE 1 LAKE, les pigments azoïques notamment rouges tels que le D&C RED 7, les sels de métal alcalin ou alcalino-terreux de rouge de lithol tel que le sel de calcium du rouge de lithol B, et leurs mélanges.

[Revendication 20] Procédé selon la revendication 1, dans lequel le procédé comprend l'application sur les fibres kératiniques d'une composition (**C1**) comprenant :

- un ou plusieurs composé(s) **A** tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 3 ou 5 à 7 ; et
- un ou plusieurs composé(s) **B** tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 ou 12 à 14 ; et
- un ou plusieurs agent(s) colorant(s) tels que définis dans la revendication 1 ou 19 ; et
- un ou plusieurs composé(s) **D** tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 ou 15 à 17 ; et
- éventuellement un ou plusieurs composé(s) **E** tels que définis dans la revendication 18.

[Revendication 21] Procédé selon la revendication 1, dans lequel le procédé comprenant les étapes 1) et 2) suivantes :

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

- un ou plusieurs composé(s) **A** tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 3 ou 5 à 7 ; et
- éventuellement un ou plusieurs agent(s) colorant(s) tels que définis dans la revendication 1 ou 19 ; et
- éventuellement un ou plusieurs composé(s) **D** tels que définis dans

l'une quelconque des revendications 1 ou 15 à 17 ; et

- éventuellement un ou plusieurs composé(s) **E** tels que définis dans la revendication 18 ;

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

- un ou plusieurs composé(s) **B** tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 ou 12 à 14 ; et

- éventuellement un ou plusieurs agent(s) colorant(s) tels que définis dans la revendication 1 ou 19 ; et

- éventuellement un ou plusieurs composé(s) **D** tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 ou 15 à 17 ;

- éventuellement un ou plusieurs composé(s) **E** tels que définis dans la revendication 18 ;

étant entendu que :

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

- au moins une des compositions (**A**) ou (**B**), de préférence la composition (**A**) comprend un ou plusieurs agent(s) colorant(s) tels que définis dans la revendication 1 ou 19 ; et

- au moins une des compositions (**A**) ou (**B**) comprend un ou plusieurs composé(s) **D** tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 ou 15 à 17.

[Revendication 22] Procédé selon la revendication 1, dans lequel le procédé comprend les étapes 1') à 3') suivantes :

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

- éventuellement un ou plusieurs agent(s) colorant(s) tels que définis dans la revendication 1 ou 19 ; et

- éventuellement un ou plusieurs composé(s) **B** tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 ou 12 à 14 ; et

- éventuellement un ou plusieurs composé(s) **D** tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 ou 15 à 17 ; et

- éventuellement un ou plusieurs composé(s) **E** tels que définis dans la revendication 18 ; et

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

- un ou plusieurs composé(s) **A** tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 3 ou 5 à 7 ; et

- éventuellement un ou plusieurs agent(s) colorant(s) tels que définis dans la revendication 1 ou 19 ; et
  - éventuellement un ou plusieurs composé(s) **D** tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 ou 15 à 17 ; et
  - éventuellement un ou plusieurs composé(s) **E** tels que définis dans la revendication 18 ; et
- 3') application sur les fibres kératiniques d'une composition (**B**) comprenant :
- un ou plusieurs composé(s) **B** tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 ou 12 à 14 ; et
  - éventuellement un ou plusieurs agent(s) colorant(s) tels que définis dans la revendication 1 ou 19 ; et
  - éventuellement un ou plusieurs composé(s) **D** tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 ou 15 à 17 ; et
  - éventuellement un ou plusieurs composé(s) **E** tels que définis dans la revendication 18 ;
- étant entendu que :
- les étapes 1') à 3') sont mises en œuvre dans l'ordre 1') puis 2') puis 3') ou 2') puis 3') puis 1'), de préférence dans l'ordre 1') puis 2') puis 3') ;
  - au moins une des compositions (**A**), (**B**) ou (**C**), de préférence au moins une des compositions (**A**) ou (**C**), plus préférentiellement au moins la composition (**A**) comprend un ou plusieurs agent(s) colorant(s) tels que définis dans la revendication 1 ou 19 ; et
  - la composition (**C**) comprend un ou plusieurs composé(s) **B** tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 ou 12 à 14 et/ou au moins une des compositions (**A**), (**B**) ou (**C**), de préférence au moins une des compositions (**A**) ou (**C**) comprend un ou plusieurs composé(s) **D** tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 ou 15 à 17.

[Revendication 23]

Composition (**C1**) comprenant :

- un ou plusieurs composé(s) **A** tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 3 ou 5 à 7 ; et
- un ou plusieurs composé(s) **B** tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 ou 12 à 14 ; et
- un ou plusieurs agent(s) colorant(s) tels que définis dans la revendication 1 ou 19 ; et
- un ou plusieurs composé(s) **D** tels que définis dans l'une quelconque

des revendications 1 ou 15 à 17 ; et

- éventuellement un ou plusieurs composé(s) **E** choisi(s) parmi :

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

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

c) les composés thiolés, organiques ou inorganiques, polymériques ou non, de préférence organiques ou siliconés, choisis parmi les composés polythiolés ayant au moins deux groupes thiols, de préférence parmi a) les composés aminés choisis parmi les composés polyaminés ayant au moins deux groupes amine primaire et/ou amine secondaire.

**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE PARTIEL**

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

N° d'enregistrement  
national

**FA 902171**

**FR 2112821**

voir FEUILLE(S) SUPPLÉMENTAIRE(S)

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendications concernées	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X, D	WO 2018/185345 A1 (OREAL [FR]) 11 octobre 2018 (2018-10-11)	1-14, 19	A61K8/81 A61K8/89
Y	* revendications 1, 18-20, 27, 32; exemple 1 * * Inventions 2 and 3; page 38 * * page 2, lignes 20-25 * -----	15-18, 20-23	A61K8/31 A61K8/28 A61K8/29 A61K8/46 A61K8/73 A61K8/26
Y	WO 2020/260641 A1 (OREAL [FR]) 30 décembre 2020 (2020-12-30) * alinéa [0017]; revendications 1-23 * * alinéa [0310] - alinéa [0335] * -----	15-18, 20-23	A61K8/20 A61K8/34 A61Q5/06 A61Q5/12
Y	WO 2020/074699 A1 (OREAL [FR]) 16 avril 2020 (2020-04-16) * revendications 1, 6, 10, 20, 24; exemples 1-10 * -----	15-18, 20-23	
Y	FR 3 109 313 A1 (OREAL [FR]) 22 octobre 2021 (2021-10-22) * alinéa [0495] - alinéa [0577]; revendication 1; tableaux 9, 11, 13, 19 * * alinéa [0390] * -----	15-18, 20-23	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)  A61K A61Q
A	WO 2016/066747 A1 (OREAL [FR]) 6 mai 2016 (2016-05-06) * revendications 1-25; exemples 1-4, 6 * -----	1-23	
A	FR 3 014 875 A1 (OREAL [FR]) 19 juin 2015 (2015-06-19) * le document en entier * -----	1-23	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
22 juillet 2022		Nopper, Agathe	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES			
<p>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</p>			
<p>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  .....  &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

**RECHERCHE INCOMPLÈTE**  
**FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE C**

Numéro de la demande

FA 902171

FR 2112821

Certaines revendications n'ont pas fait l'objet d'une recherche parce qu'elles se rapportent à des parties de la demande qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectuée, en particulier:

Revendications susceptibles de faire l'objet de recherches complètes:

-

Revendications ayant fait l'objet de recherches incomplètes:

1-23

Raison pour la limitation de la recherche:

Les présentes revendications indépendantes 1 et 23 couvrent un nombre extrêmement important de composés ou compositions A potentiel(le)s. Ensuite, à la lecture des revendications dépendantes 4 et 5, il existe un doute quant à la nature exacte de "A". En effet, il n'est pas clair si A est un composé chimique portant au moins une fonction chimique réactive A ou si A correspond à une composition (A') dans laquelle sont présents les composés A. La distinction n'est pas claire.

Au vu de la description, en particulier des exemples 1 et 2 illustrant l'invention, il semble que le coeur de l'invention se base sur un procédé de coloration des cheveux dans lequel (A) est présent dans une dispersion huileuse (A') tel que décrit dans la revendication 5 avec les caractéristiques suivantes:

i) le ou les composés A sont sous la forme d'une ou plusieurs particule(s) constituée(s) d'un ou plusieurs copolymère(s) éthylénique(s):

a) de (C1-C4) (alkyl)acrylate de (C1-C4) alkyle, et

b) de composé anhydride à insaturation éthylénique; et

ii) un ou plusieurs agent(s) stabilisant(s) constitué(s) de polymères éthyléniques choisis parmi :

c) les polymères de monomères (C1-C6) (alkyl)acrylate de (C3-C12) cycloalkyle ; et

d) les copolymères de (C1-C6) (alkyl)acrylate de (C3-C12) cycloalkyle et (C1-C4) (alkyl)acrylate de (C1-C4) alkyle ; et

iii) une ou plusieurs huile(s) hydrocarbonée(s);

de préférence avec (A') comprenant:

- de l'Acrylate d'Éthyle ;

- de l'Anhydride Maléique ; et

- de l'Acrylate d'Isobornyle.

Ainsi, la recherche a été limitée aux revendications qui décrivent clairement l'invention et ont un fondement dans la description, à savoir:

- 1) un procédé de coloration des cheveux comprenant : l'application sur les cheveux d'une composition de type dispersion huileuse (A') comprenant (A) un polymère éthylénique d'anhydride maléique, l'application (B) d'un composé aminé choisi parmi les amino-alcoxysilanes, l'application (C) d'au moins un agent colorant, et l'application (D) d'un composé métallique;

le polymère éthylénique étant issu de la polymérisation :

- de l'Acrylate d'Éthyle ;

- de l'Anhydride Maléique ; et

- de l'Acrylate d'Isobornyle.

- 2) une composition (C1) comprenant ledits composés (A), (B), (C) et

**RECHERCHE INCOMPLÈTE  
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE C**

Numéro de la demande

**FA 902171  
FR 2112821**

(D) .

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2112821 FA 902171**

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 **22-07-2022**  
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
<b>WO 2018185345 A1</b>	<b>11-10-2018</b>	<b>BR 112019020437 A2</b>	<b>22-04-2020</b>
		<b>CN 110494121 A</b>	<b>22-11-2019</b>
		<b>EP 3606497 A1</b>	<b>12-02-2020</b>
		<b>ES 2890433 T3</b>	<b>19-01-2022</b>
		<b>FR 3064913 A1</b>	<b>12-10-2018</b>
		<b>JP 6921986 B2</b>	<b>18-08-2021</b>
		<b>JP 2020512998 A</b>	<b>30-04-2020</b>
		<b>RU 2019135284 A</b>	<b>07-05-2021</b>
		<b>US 2020101004 A1</b>	<b>02-04-2020</b>
		<b>WO 2018185345 A1</b>	<b>11-10-2018</b>
<b>WO 2020260641 A1</b>	<b>30-12-2020</b>	<b>FR 3097757 A1</b>	<b>01-01-2021</b>
		<b>WO 2020260641 A1</b>	<b>30-12-2020</b>
<b>WO 2020074699 A1</b>	<b>16-04-2020</b>	<b>CN 112888416 A</b>	<b>01-06-2021</b>
		<b>EP 3863593 A1</b>	<b>18-08-2021</b>
		<b>FR 3087123 A1</b>	<b>17-04-2020</b>
		<b>JP 2022504490 A</b>	<b>13-01-2022</b>
		<b>KR 20210076940 A</b>	<b>24-06-2021</b>
		<b>WO 2020074699 A1</b>	<b>16-04-2020</b>
<b>FR 3109313 A1</b>	<b>22-10-2021</b>	<b>AUCUN</b>	
<b>WO 2016066747 A1</b>	<b>06-05-2016</b>	<b>BR 112017000091 A2</b>	<b>09-01-2018</b>
		<b>CN 107106465 A</b>	<b>29-08-2017</b>
		<b>EP 3212158 A1</b>	<b>06-09-2017</b>
		<b>ES 2711097 T3</b>	<b>30-04-2019</b>
		<b>FR 3027796 A1</b>	<b>06-05-2016</b>
		<b>KR 20170077119 A</b>	<b>05-07-2017</b>
		<b>US 2018271766 A1</b>	<b>27-09-2018</b>
		<b>WO 2016066747 A1</b>	<b>06-05-2016</b>
<b>FR 3014875 A1</b>	<b>19-06-2015</b>	<b>BR 112016012702 A8</b>	<b>12-05-2020</b>
		<b>CN 105916479 A</b>	<b>31-08-2016</b>
		<b>EP 3102177 A1</b>	<b>14-12-2016</b>
		<b>ES 2673619 T3</b>	<b>25-06-2018</b>
		<b>FR 3014875 A1</b>	<b>19-06-2015</b>
		<b>JP 6625539 B2</b>	<b>25-12-2019</b>
		<b>JP 2017501171 A</b>	<b>12-01-2017</b>
		<b>KR 20160101986 A</b>	<b>26-08-2016</b>
		<b>PL 3102177 T3</b>	<b>28-09-2018</b>
		<b>PT 3102177 T</b>	<b>21-06-2018</b>
		<b>US 2016317423 A1</b>	<b>03-11-2016</b>
		<b>WO 2015091513 A1</b>	<b>25-06-2015</b>

EPO FORM P0465