

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①① N° de publication :

3 134 001

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

②① N° d'enregistrement national :

22 02923

⑤① Int Cl⁸ : A 61 K 8/58 (2022.01), A 61 K 8/41, 8/365, 8/81, 8/73, 8/26, 8/29, A 61 Q 5/06, 5/00

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 31.03.22.

③③ Priorité :

⑦① Demandeur(s) : L'OREAL S.A. — FR.

⑦② Inventeur(s) : LIARD Alexis et BONNAMY Arnaud.

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 06.10.23 Bulletin 23/40.

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

⑥③ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦③ Titulaire(s) : L'OREAL S.A..

○ Demande(s) d'extension :

⑦④ Mandataire(s) : Casalonga.

⑤④ Procédé de coloration des cheveux comprenant l'application d'une composition C comprenant un composé métallique.

⑤⑦ Procédé de coloration des cheveux comprenant l'ap-
plication d'une composition C comprenant un composé mé-
tallique

La présente invention a pour objet un procédé de colo-
ration des fibres kératiniques telles que les cheveux, com-
prenant une étape d'application sur les fibres kératiniques
d'au moins une composition C comprenant au moins un
composé métallique, une étape d'application sur les fibres
kératiniques d'au moins une composition A comprenant au
moins un alcoxysilane choisi parmi les composés de for-
mule (I) ou de formule (I'), et au moins un alcoxysilane de
formule (II), et une étape d'application sur les fibres kérati-
niques d'au moins une composition B comprenant au moins
un polymère filmogène, la composition A et/ou la composi-
tion B comprenant au moins un agent colorant choisi parmi
les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges. Les
étapes i), ii) et iii) sont réalisées successivement i), puis ii),
puis iii) ou alors ii), puis i), puis iii) ou alors ii), puis iii) puis i).

FR 3 134 001 - A1



Description

Titre de l'invention : Procédé de coloration des cheveux comprenant l'application d'une composition C comprenant un composé métallique

Domaine technique de l'invention

[0001] La présente invention a pour objet un procédé de coloration des fibres kératiniques telles que les cheveux, comprenant une étape d'application sur les fibres kératiniques d'au moins une composition C comprenant au moins un composé métallique, une étape d'application sur les fibres kératiniques d'au moins une composition A comprenant au moins un alcoxysilane choisi parmi les composés de formule (I) ou de formule (I'), et au moins un alcoxysilane de formule (II), et une étape d'application sur les fibres kératiniques d'au moins une composition B comprenant au moins un polymère filmogène. Lesdites composition A et/ou composition B comprennent au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges. Les étapes i), ii) et iii) sont réalisées successivement i), puis ii), puis iii) ou alors ii), puis i), puis iii) ou alors ii), puis iii) puis i).

Contexte de l'invention

- [0002] Dans le domaine de la coloration des fibres kératiniques, en particulier humaines, il est déjà connu de colorer des fibres kératiniques par différentes techniques à partir de colorants directs ou de pigments pour des colorations non permanentes ou de pré-curseurs de colorant pour des colorations permanentes.
- [0003] Il existe essentiellement trois types de procédé de coloration des cheveux :
- [0004] a) la coloration dite permanente qui a pour fonction d'apporter une modification sensible de la couleur naturelle et qui met en œuvre des colorants d'oxydation qui pénètrent dans la fibre du cheveu et forme le colorant par un processus de condensation oxydative ;
- [0005] b) la coloration non-permanente, semi-permanente ou directe, qui ne met pas en œuvre le processus de condensation oxydative et résiste à 4 ou 5 shampooings ; consiste à teindre les fibres kératiniques avec des compositions tinctoriales contenant des colorants directs.
- [0006] c) la coloration temporaire qui donne lieu à une modification de la couleur naturelle de la chevelure qui tient d'un shampooing à l'autre et qui sert à embellir ou corriger une nuance déjà obtenue. On peut également l'assimiler à un procédé « de maquillage ».
- [0007] Pour ce dernier type de coloration, il est connu d'utiliser des pigments. En effet, l'utilisation de pigment à la surface des fibres kératiniques permet en général d'obtenir des colorations visibles sur cheveux foncés puisque le pigment en surface masque la

couleur naturelle de la fibre.

[0008] Cependant, les colorations obtenues par ce mode de coloration présentent l'inconvénient d'avoir une faible résistance aux shampoings ainsi qu'aux agents extérieurs tels que le sébum, la transpiration, le brossage et/ou les frottements.

[0009] Il subsiste donc le besoin de disposer d'un procédé de coloration des fibres kératiniques, notamment des cheveux qui présente l'avantage d'obtenir un gainage coloré homogène et lisse sur les cheveux, tout en formant un revêtement rémanent aux shampoings et aux diverses agressions que peuvent subir les cheveux tels que le brossage et/ou les frottements sans dégradation des cheveux.

[0010] La demanderesse a découvert de manière surprenante que l'ensemble de ces objectifs peuvent être atteints par le procédé selon la présente invention.

Résumé de l'invention

[0011] La présente invention a pour objet un procédé de coloration des fibres kératiniques telles que les cheveux, comprenant:

i) une étape d'application sur les fibres kératiniques d'au moins une composition C comprenant au moins un composé métallique,

ii) une étape d'application sur les fibres kératiniques d'au moins une composition A comprenant :

- au moins un alcoxysilane choisi parmi les composés de formule (I) ou de formule (I') tels que décrits ci-après, leurs oligomères et/ou leurs mélanges, et

- au moins un alcoxysilane de formule (II) tel que décrit ci-après, ses oligomères et/ou leurs mélanges, et

iii) une étape d'application sur les fibres kératiniques d'au moins une composition B comprenant :

- au moins un polymère filmogène,

la composition A et/ou la composition B comprenant au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges ;

étant entendu que les étapes i), ii) et iii) sont réalisées successivement i), puis ii), puis iii) ou alors ii), puis i), puis iii) ou alors ii), puis iii) puis i).

[0012] La présente invention concerne également un dispositif de coloration des fibres kératiniques telles que les cheveux, comprenant plusieurs compartiments contenant:

- dans un premier compartiment, une composition A comprenant :

- au moins un alcoxysilane choisi parmi les composés de formule (I) ou de formule (I') tels que décrits ci-après, leurs oligomères et/ou leurs mélanges,

- au moins un alcoxysilane de formule (II) tel que décrit ci-après, ses oligomères et/ou leurs mélanges,

- dans un deuxième compartiment, une composition B selon l'invention comprenant :

- au moins un polymère filmogène, et
- [0013] - dans un troisième compartiment, une composition C comprenant au moins un composé métallique,
la composition A et/ou la composition B comprenant au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges.
- [0014] Par l'utilisation de ce procédé, on obtient sur les cheveux des gainages colorés permettant d'obtenir une coloration visible sur tous types de cheveux de façon rémanente aux shampoings tout en préservant les qualités physiques des fibres kératiniques. Un tel gainage peut être résistant aux agressions extérieures que peuvent subir les cheveux telles que le brushing et la transpiration.
- [0015] Par « *coloration rémanente au shampoing* » on entend au sens de la présente invention que la coloration obtenue persiste après au moins un shampoing.
- [0016] L'expression « *au moins un* » signifie un ou plusieurs.
- [0017] A moins d'une autre indication, les bornes d'un domaine de valeurs sont comprises dans ce domaine, notamment dans les expressions « *compris entre* » et « *allant de ... à ...* ».
- [0018] Par « *fibres kératiniques* », on entend particulièrement les fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, les cils, sourcils, et les poils, préférentiellement les cheveux, les sourcils et les cils, encore plus préférentiellement les cheveux.
- [0019] Au sens de la présente invention, on entend par « *cheveux* », les cheveux de la tête. Ce terme ne correspond pas aux poils, aux sourcils, ou aux cils.
- [0020] Par "*étapes successives*", on entend, au sens de la présente invention, des étapes mises en œuvre dans l'ordre indiqué.
- [0021] On désigne par « *silicone* », au sens de la présente invention, tous polymères ou oligomères organosiliciés à structure linéaire ou cyclique, ramifiée ou réticulée, de poids moléculaire variable, obtenus par polymérisation et/ou par polycondensation de silanes convenablement fonctionnalisés, et constitués pour l'essentiel par une répétition de motifs principaux dans lesquels les atomes de silicium sont reliés entre eux par des atomes d'oxygène (liaison siloxane -Si-O-Si-), des radicaux hydrocarbonés éventuellement substitués, étant directement liés par l'intermédiaire d'un atome de carbone sur lesdits atomes de silicium.
- [0022] Au sens de la présente invention et sauf indication contraire,
 - un radical « *alkyle* » désigne un radical linéaire ou ramifié, saturé, contenant par exemple de 1 à 30 atomes de carbone;
 - un radical « *aminoalkyle* » désigne un radical alkyle tel que défini précédemment, ledit radical alkyle comprenant un groupement NH₂ ;
 - un radical « *hydroxyalkyle* » désigne un radical alkyle tel que défini précédemment, ledit radical alkyle comprenant un groupement OH ;

- un radical « *alkylène* » désigne un groupe hydrocarboné saturé divalent en C₁-C₁₀, linéaire ou ramifié, tel que méthylène, éthylène, ou propylène ;
- un radical « *cycloalkyle* » ou « *alicycloalkyle* » désigne un groupe hydrocarboné cyclique saturé mono ou bicyclique, de préférence monocyclique, comprenant de 1 à 3 cycles, de préférence 2 cycles, et comprenant de 3 à 40 atomes de carbone, en particulier comprenant de 3 à 24 atomes de carbone, plus particulièrement de 3 à 20 atomes de carbone, encore plus particulièrement de 3 à 12 atomes de carbone, de préférence entre 5 et 10 atomes de carbone, tel que cyclopropyle, cyclopentyle, cyclohexyle, cycloheptyle, norbornyle, ou isobornyle, en particulier cyclopropyle, cyclopentyle ou un cyclohexyle. étant entendu que le radical cycloalkyle peut être substitué par un ou plusieurs groupes (C₁-C₄)alkyle tel que méthyle, de préférence le radical cycloalkyle est alors un groupe isobornyle,
- un radical « *aryle* » est un radical cyclique hydrocarboné insaturé et aromatique, comprenant de 6 à 30 atomes de carbones de préférence entre 6 et 14 atomes de carbone, plus préférentiellement entre 6 et 12 atomes de carbone mono/ bi/ ou tri/ cyclique, fusionné ou non, de préférence le groupe aryle comprend 1 cycle à 6 atomes de carbone tel que phényle, naphthyle, , anthryl, phenanthryl et biphényle, étant entendu que le radical aryle peut être substitué par un ou plusieurs groupes (C₁-C₄)alkyle tel que méthyle, de préférence tolyle, xylyle, ou méthyl-naphthyl, de préférence le groupe aryle représente un phényle;
- un radical « *aryloxy* » désigne un radical aryle-oxy avec « *aryle* » tel que défini précédemment ;
- un radical « *alcoxy* » désigne un radical alkyle-oxy avec « *alkyle* », tel que défini précédemment.

[0023] Sauf indication contraire, lorsque des composés sont mentionnés dans la présente demande, on entend également leurs isomères optiques, leurs isomères géométriques, leurs tautomères, leurs sels, seuls ou en mélange.

[0024] L'invention n'est pas limitée aux exemples illustrés. Les caractéristiques des différents exemples peuvent notamment se combiner au sein de variantes non illustrées.

Description détaillée de l'invention

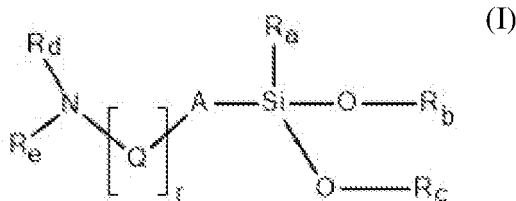
Procédé selon l'invention

Composition A

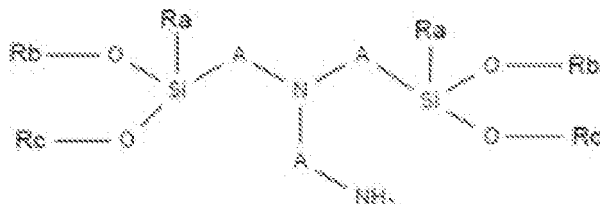
Alcoxysilane de formule (I) ou de formule (I') :

[0025] La composition A selon l'invention comprend au moins un alcoxysilane choisi parmi les composés de formule (I) ou de formule (I') suivantes, leurs oligomères et/ou leurs mélanges :

[0026]



(I')



dans lesquelles :

- **Ra** 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 en particulier de 1 à 2 atomes de carbone comme un méthyl, ledit groupe alkyle étant éventuellement substitué par un groupe aryle ; un groupe alcoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone et en particulier de 1 à 2 atomes de carbone comme un éthoxy ; ou un groupe aryl ayant de 6 à 12 atomes de carbone ;

- **Rb et Rc**, identiques ou différents représente un atome d'hydrogène ; un groupe alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone et notamment de 1 à 4 atomes de carbone, notamment un groupe éthyl, étant entendu que si **Ra** ne représente pas un groupe alcoxy, alors **Rb et Rc** ne peuvent représenter simultanément un atome d'hydrogène ;

- **Rd et Re**, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un groupe alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone et notamment de 1 à 4 atomes de carbone ; un groupe cycloalkyle ayant de 3 à 20 atomes de carbone ; un groupe aryle ayant de 6 à 12 atomes de carbone ; un groupe aminoalkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone ;

- **A** représente indépendamment un groupe alkylène ayant de 1 à 10 atomes de carbone linéaire ou ramifié, pouvant être interrompu par au moins un hétéroatome choisi parmi O, S, NH ou un groupement carbonyle (CO), de préférence NH

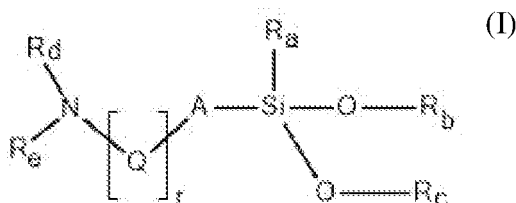
- **Q** représente un groupement carbonyle (CO) ;

- **r** désigne un nombre entier allant de 0 à 1.

[0027]

Parmi les alcoxysilanes de formule (I), leurs oligomères et/ou leurs mélanges, on peut notamment citer le 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES), le 3-aminopropylmethyldiethoxysilane (APMDES), le 3-ureidopropyltrimethoxysilane et le N-cyclohexylaminomethyl triethoxysilane.

- [0028] 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.
- [0029] Les composés de formule (I) peuvent également désigner le DYNASYLAN SIVO 210 ou le DYNASYLAN 1505 vendus par la société EVONIK.
- [0030] Le 3-ureidopropyltrimethoxysilane peut par exemple être acheté auprès de la société Gelest sous la dénomination SIU9058.0.
- [0031] Le N-cyclohexylaminomethyl triethoxysilane peut par exemple être acheté auprès de la société WACKER sous la dénomination GENIOSIL XL 926.
- [0032] Parmi les alcoxysilanes de formule (I'), leurs oligomères et/ou leurs mélanges, on peut notamment citer le N,N-Bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine (CAS RN : 74956-86-8), le N1,N1-Bis[3-(triethoxysilyl)propyl]-1,2-ethanediamine (CAS RN : 457065-96-2), le 1,2-éthanediamine, N1-[3-(triethoxysilyl)propyl]-N1-[3-(trimethoxysilyl)propyl]- (CAS RN : 1638528-78-5), et leurs mélanges.
- [0033] De préférence, le ou les alcoxysilanes, leurs oligomères et/ou leurs mélanges sont choisis parmi les composés de formule (I) suivante :



dans laquelle:

- R_a représente un groupe alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone, notamment de 1 à 4 atomes de carbone et en particulier de 1 à 2 atomes de carbone, de préférence un méthyl, ou un groupe alcoxy ayant de 1 à 4 atomes de carbone, de préférence de 1 à 2 atomes de carbone de préférence un éthoxy ;
- R_b et R_c , identiques ou différents, représentent un groupe alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone comme un éthyl ;
- R_d et R_e , identiques, représentent un atome d'hydrogène ou R_d désigne un atome d'hydrogène et R_e désigne un radical cycloalkyle en C5-C6 tel que cyclohexyle ;
- A représente indépendamment un groupe alkylène ayant de 1 à 10 atomes de carbone linéaire ou ramifié, pouvant être interrompu par au moins un hétéroatome choisi parmi O, S, NH ou un groupement carbonyle (CO), de préférence NH ;
- r désigne un nombre entier égal à 0.

- [0034] De préférence, le ou les alcoxysilanes, leurs oligomères et/ou leurs mélanges sont

choisis parmi les composés de formule (I) dans laquelle R_a représente un groupe éthoxy, R_b et R_c sont identiques et représentent un éthyl, R_d et R_e représentent un atome d'hydrogène, A représente un propyl et r désigne un nombre entier égal à 0.

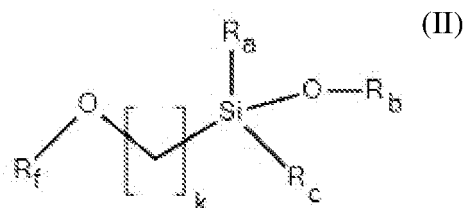
[0035] Selon un mode de réalisation préféré, l'alcoxysilane de formule (I), ses oligomères et/ou leurs mélanges, est le 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES).

[0036] Le ou les alcoxysilanes de formule (I) ou de formule (I'), leurs oligomères et/ou leurs mélanges peut (peuvent) être présent(s) en une quantité totale allant de 0,1 à 40% en poids, de préférence de 0,5 à 30% en poids, préférentiellement de 0,75 à 25% en poids, mieux de 1 à 20% en poids, encore mieux de 1,5 à 15% en poids par rapport au poids total de la composition A.

[0037] Selon un mode de réalisation préféré, le ou les alcoxysilanes de formule (I) leurs oligomères et/ou leurs mélanges est (sont) présent(s) en une quantité totale allant de 0,1 à 40% en poids, de préférence de 0,5 à 30% en poids, préférentiellement de 0,75 à 25% en poids, mieux de 1 à 20% en poids, encore mieux de 1,5 à 15% en poids par rapport au poids total de la composition A.

Alcoxysilane de formule (II) :

[0038] La composition A selon l'invention comprend au moins un alcoxysilane de formule (II) suivante, ses oligomères et/ou leurs mélanges :



dans laquelle :

- 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 en particulier de 1 à 2 atomes de carbone comme un méthyl, ledit groupe alkyle étant éventuellement substitué par un groupe aryle ; un groupe alcoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone et en particulier de 1 à 2 atomes de carbone comme un éthoxy ; ou un groupe aryl ayant de 6 à 12 atomes de carbone ;

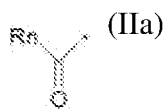
- R_b représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone et notamment de 1 à 4 atomes de carbone, notamment un groupe éthyl ;

- R_c 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 en particulier de 1 à 2 atomes de carbone comme un méthyl, ledit groupe alkyle étant éventuellement substitué par un groupe aryle ; un groupe alcoxy ayant de 1 à 10 atomes de

carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone et en particulier de 1 à 2 atomes de carbone comme un éthoxy ; ou un groupe aryl ayant de 6 à 12 atomes de carbone ; étant entendu que si R_a et R_c ne représentent pas un groupe alcoxy, alors R_b ne peut pas représenter un atome d'hydrogène ;

- k désigne un nombre entier allant de 0 à 5, de préférence allant de 0 à 3 ;

- R_f représente un atome d'hydrogène ; un groupe alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone et notamment de 1 à 4 atomes de carbone ; ou un groupe de formule (IIa) suivante :



dans laquelle R_n représente un groupement hydroxy (OH) ; un groupe alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence un méthyle.

[0039] Parmi les alcoxysilanes de formule (II), leurs oligomères et/ou leurs mélanges, on peut notamment citer le tétraéthoxysilane (TEOS), le méthyltriméthoxysilane (MTMS), le méthyltriéthoxysilane (MTES), le diméthyl-diéthoxysilane (DMDES), le diéthyl-diéthoxysilane, le dipropyldiéthoxysilane, le propyltriéthoxysilane, l'isobutyltriéthoxysilane, le phenyltriéthoxysilane, le phenylméthyl-diéthoxysilane, le diphenyl-diéthoxysilane, le benzyltriéthoxysilane, le benzylméthyl-diéthoxysilane, le di-benzyl-diéthoxysilane, l'acétoxyméthyltriéthoxysilane et leurs mélanges.

[0040] Le TEOS peut par exemple être acheté auprès de la société EVONIK sous la dénomination Dynasylan® A ou Dynasylan® A SQ.

[0041] Le MTES peut par exemple être acheté auprès de la société EVONIK sous la dénomination Dynasylan® MTES.

[0042] Le DMDES peut par exemple être acheté auprès de la société GELEST sous la référence SID3404.0.

[0043] De préférence, le ou les alcoxysilanes de formule (II), leurs oligomères et/ou leurs mélanges sont tels que :

- R_a représente un groupe alcoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone et en particulier de 1 à 2 atomes de carbone comme un méthoxy ou un éthoxy ; ou un groupe alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone éventuellement substitué par un groupe aryle, de préférence 1 à 2 atomes de carbone éventuellement substitué par un groupe aryle ;

- R_b représente un groupe alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, en particulier de 1 à 2 atomes de carbone comme un méthyle ou un éthyle ;

- R_c représente un groupe alcoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone et en particulier de 1 à 2 atomes de carbone comme un

méthoxy ou un éthoxy

- **k** désigne un nombre entier allant de 0 à 3, de préférence égal à 0 ;

- **Rf** représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone et notamment de 1 à 4 atomes de carbone tel qu'un méthyle ou un éthyle.

[0044] Plus préférentiellement, le ou les alcoxysilanes de formule (II), leurs oligomères et/ou leurs mélanges sont tels que :

- **R_a** représente un groupe alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, en particulier de 1 à 2 atomes de carbone comme un méthyle ou un éthyle;

- **R_b** représente un groupe alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, en particulier de 1 à 2 atomes de carbone comme un méthyle ou un éthyle;

- **R_c** représente un groupe alcoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone et en particulier de 1 à 2 atomes de carbone comme un méthoxy ou un éthoxy

- **k** désigne un nombre entier égal à 0 ;

- **Rf** représente un groupe alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone et notamment de 1 à 4 atomes de carbone tel qu'un méthyle ou un éthyle.

[0045] Selon un mode de réalisation préféré, l'alcoxysilane de formule (II), ses oligomères et/ou leurs mélanges, est le méthyltriméthoxysilane (MTMS) ou le méthyltriéthoxysilane (MTES).

[0046] Le ou les alcoxysilanes de formule (II), ses oligomères et/ou leurs mélanges peut (peuvent) être présent(s) en une quantité totale allant de 0,5 à 90% en poids, de préférence de 1 à 75%, préférentiellement de 3 à 45% en poids, mieux de 5 à 40% en poids par rapport au poids total de la composition A.

Solvants organiques :

[0047] La composition A selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs solvants organiques.

[0048] A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C₁-C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; les polyols et éthers de polyols comme le glycérol, le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, et leurs mélanges.

[0049] De préférence, la composition A selon l'invention comprend de l'éthanol.

[0050] Le ou les solvants organiques peut (peuvent) être présent(s) en une quantité totale allant de 1 à 70 % en poids, de préférence de 5 à 55% en poids, plus préférentiellement de 10 à 50% en poids par rapport au poids total de la composition selon l'invention.

Composition B :

Polymère filmogène :

- [0051] La composition B selon l'invention comprend au moins un polymère filmogène.
- [0052] De préférence, le ou les polymères filmogènes sont choisis parmi les polymères filmogènes hydrophiles, les polymères filmogènes hydrophobes, et leurs mélanges.
- [0053] Par « *polymère* », on entend au sens de l'invention un composé correspondant à la répétition d'un ou plusieurs motifs (ces motifs étant issus de composés appelés monomères). Ce ou ces motifs sont répétés au moins deux fois et de préférence au moins 3 fois.
- [0054] Par « *polymère hydrophobe* », on entend un polymère ayant une solubilité dans l'eau à 25°C inférieure à 1% en poids.
- [0055] Par « *polymère hydrophile* », on entend un polymère ayant une solubilité dans l'eau à 25°C supérieure ou égale à 1% en poids.
- [0056] Par polymère « *filmogène* », on entend un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un film macroscopiquement continu sur un support, notamment sur les matières kératiniques, et de préférence un film cohésif.
- [0057] Selon un mode de réalisation préféré, le ou les polymères filmogènes sont choisis parmi les polymères filmogènes hydrophobes.
- [0058] Dans un mode de réalisation particulièrement préféré, le polymère filmogène hydrophobe est un polymère choisi parmi le groupe comprenant :
 - les polymères filmogènes solubles dans un milieu solvant organique, en particulier les polymères liposolubles; cela signifie que le polymère est soluble ou miscible dans le milieu organique et va former une seule phase homogène lorsqu'il sera incorporé dans le milieu.
 - les polymères filmogènes dispersibles dans un milieu solvant organique, cela signifie que le polymère forme une phase insoluble dans le milieu organique, le polymère restant stable et/ou compatible une fois incorporé dans ce milieu. En particulier de tels polymères peuvent se présenter sous la forme de dispersions non aqueuses de particules de polymères, de préférence des dispersions dans les huiles siliconées ou hydrocarbonées; dans un mode de réalisation, les dispersions non aqueuses de polymère comprennent des particules polymères stabilisées sur leur surface par au moins un agent stabilisant ; ces dispersions non aqueuses sont souvent appelées « NAD (non-aqueous dispersions) ».
 - les polymères filmogènes sous forme de dispersions aqueuses de particules de polymère, cela signifie que le polymère forme une phase insoluble dans l'eau, le polymère restant stable et/ou compatible une fois incorporé dans l'eau, les particules de polymère pouvant être stabilisées sur leur surface par au moins un agent stabilisant.

Ces particules de polymère sont souvent appelées « latex » ; dans ce cas, la composition doit comprendre une phase aqueuse.

- [0059] Parmi les polymères filmogènes hydrophobes utilisables dans la composition de la présente invention, on peut citer les polymères synthétiques, de type radicalaire ou de type polycondensat, les polymères d'origine naturelle et leurs mélanges.
- [0060] Comme polymère filmogène hydrophobe, on peut citer en particulier les polymères acryliques, les polyuréthanes, les polyesters, les polyamides, les polyurées, les polymères cellulosiques comme la nitrocellulose, les polymères siliconés, les polymères de type acrylamide, les polyisoprènes.
- [0061] Des polymères filmogènes hydrophobes non ioniques, amphotères, anioniques ou cationiques peuvent être utilisés.
- [0062] De préférence, le ou les polymères filmogènes hydrophobes selon l'invention sont choisis parmi les copolymères d'acide acrylique, les copolymères d'acide méthacrylique, les homopolymères ou copolymères d'esters d'acide acrylique, les homopolymères ou copolymères d'esters d'acide méthacrylique, les homopolymères ou copolymères d'amides d'acide acrylique, les homopolymères ou copolymères d'amides d'acide méthacrylique, les copolymères de vinylpyrrolidone, copolymères de vinylalcool, copolymères de vinylacétate, homopolymères ou copolymères d'éthylène, les homopolymères ou copolymères de propylène, les homopolymères ou copolymères de styrène, polyuréthanes, polyesters et/ou polyamides.
- [0063] Le polymère filmogène hydrophobe peut être choisi parmi les homopolymères et les copolymères des oléfines comme des cyclooléfinés ; du butadiène ; de l'isoprène ; du styrène ; des éthers, des esters ou amides vinyliques ; des esters ou amides de l'acide (méth)acrylique contenant un groupement alkyle en C_1 - C_{20} , linéaire, ramifié ou cyclique, un groupement aryle en C_6 - C_{10} ou un groupement hydroxyalkyle en C_2 - C_6 .
- [0064] Le polymère filmogène hydrophobe peut être notamment choisi parmi les homopolymères et copolymères peuvent être obtenus à partir de monomères choisis parmi le groupe constitué par le (méth)acrylate d'isooctyle, le (méth)acrylate d'iso-nonyle, le (méth)acrylate de 2-éthylhexyle, le (méth)acrylate de lauryle, le (méth)acrylate d'isopentyle, le (méth)acrylate de n-butyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate d'éthyle, le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate de tertio-butyle, le (méth)acrylate de tridécyle, le (méth)acrylate de stéaryle, le (méth)acrylate d'hydroxyéthyle, le (méth)acrylate de 2-hydroxypropyle, l'acrylate de benzyle ou de phényle. ou des mélanges de ceux-ci.
- [0065] On peut citer par exemple le copolymère éthylène / sodium acrylate commercialisé sous la dénomination commerciale ECOSMOOTH SATIN® par la société Dow.
- [0066] Le polymère filmogène hydrophobe peut être notamment choisi parmi les homopolymères et copolymères pouvant être obtenus à partir d'amides des monomères

acides, on peut citer les (méth)acrylamides, et notamment les N-alkyl (méth)acrylamides, en particulier d'alkyle en C₂-C₁₂ tels que le N-éthyl acrylamide, le N-t-butyl acrylamide, le N-octyl acrylamide ; les N- dialkyl (C1-C4) (méth)acrylamides, les (méth)acrylates de perfluoroalkyle.

- [0067] On peut également citer les copolymères dont la dénomination CTFA (4ème Ed., 1991) est Octylacrylamide/acrylates/butylaminoethyl-methacrylate copolymer, tels que les produits vendus sous la dénomination AMPHOMER® ou LOVOCRYL® 47 par la société NATIONAL STARCH ainsi que les copolymères dont la dénomination CTFA est Acrylates/octylacrylamide copolymer, tels que les produits vendus sous la dénomination DERMACRYL® LT ou DERMACRYL® 79 par la société NATIONAL STARCH.
- [0068] Selon un mode de réalisation préféré, le ou les polymères filmogènes hydrophobes selon l'invention sont choisis parmi les copolymères anioniques.
- [0069] De préférence, les copolymères anioniques selon l'invention sont les copolymères d'acide acrylique, d'acide méthacrylique ou d'esters d'acide (méth)acrylique contenant un groupement alkyle en C₁-C₆, linéaire, ramifié ou cyclique, comme décrit sous le nom INCI Acrylates.
- [0070] De tels copolymères sont commercialisés par la société ROHM AND HAAS sous la dénomination Aculyn®33.
- [0071] Les copolymères d'esters d'acide éthylénique insaturés et d'alcools gras alkoxylés peuvent également être utilisés selon l'invention. De tels esters d'acide éthylénique insaturés sont en particulier l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et l'acide itaconique, et de tels alcools gras alkoxylés sont en particulier le steareth-20 et ceteth-20.
- [0072] On citera, par exemple, Aculyn®22 (Copolymère Acrylates/steareth-20 Methacrylate), Aculyn®28 (Copolymère Acrylates/Beheneth-25 Methacrylate), Structure 2001® (Copolymère Acrylates/Steareth-20 Itaconate), Structure 3001® (Copolymère Acrylates/Ceteth-20 Itaconate), Structure Plus® (Copolymère Acrylates/Amino-acrylates C10-30 Alkyl PEG-20 Itaconate), Carbopol® 1342, 1382, Ultrez 20, Ultrez 21 (Crosspolymère Acrylates/C10-30 Alkyl acrylate Crosspolymère), Synthalen W2000® (Copolymère Acrylates/ Palmeth-25 Acrylate) ou SOLTEX OPT (copolymère acrylates/C₁₂₋₂₂ alkyl methacrylate) commercialisé par la société ROHM AND HAAS.
- [0073] Le polymère filmogène hydrophobe peut également être choisi parmi les homopolymères et copolymères peuvent être obtenus à partir de monomères vinyliques. On peut citer les homopolymères ou copolymères de N-vinylpyrrolidone, vinylcaprolactame, vinyl N-alkyl(C1-C6) pyrroles, vinyl-oxazoles, vinyl-thiazoles, les vinylpyrimidine ou les vinylimidazole.

- [0074] Comme exemples de copolymères de vinylpyrrolidone pouvant être utilisés dans l'invention, on peut citer le copolymère de VP/laurate de vinyle, de VP/stéarate de vinyle, la polyvinylpyrrolidone (PVP) butylée, de VP/hexadécène commercialisé par ISP sous la dénomination Ganex V216, de VP/eicosène commercialisé par ISP sous la dénomination Ganex V220, de VP/triacontène ou de VP/acide acrylique/méthacrylate de lauryle.
- [0075] Le polymère filmogène hydrophobe peut également être choisi parmi les homopolymères et copolymères pouvant être obtenus à partir d'oléfines tels que l'éthylène, le propylène, les butènes, l'isoprène, les butadiènes.
- [0076] Dans un mode de réalisation, le polymère filmogène hydrophobe selon l'invention est un copolymère bloc comprenant au moins un bloc constitué de motifs styrène ou dérivés du styrène (par exemple le méthylstyrène, le chlorostyrène ou le chlorométhylstyrène). Le copolymère comprenant au moins un bloc styrène peut être un copolymère dibloc ou tribloc, voire un copolymère multibloc, en étoile ou radial. Le copolymère comprenant au moins un bloc styrène peut comprendre en outre, par exemple, un bloc alkylstyrène (AS), un bloc éthylène/butylène (EB) un bloc éthylène/propylène (EP), un bloc butadiène (B), un bloc isoprène (I), un bloc acrylate (A), un bloc méthacrylate (MA) ou une association de ces blocs. Le copolymère comprenant au moins un bloc constitué de motifs styrène ou dérivés du styrène peut être un copolymère dibloc ou tribloc, et en particulier du type polystyrène/polyisoprène ou polystyrène/polybutadiène, tels que ceux commercialisés ou fabriqués sous la dénomination « Luvitol HSB » par la société BASF SE.
- [0077] De préférence, le ou les polymères filmogènes hydrophobes selon l'invention sont choisis parmi les (co)polymères de vinylpyrrolidone, les (co)polymères de vinylalcool, les (co)polymères de vinylacétate, les (co)polymères carboxyviniliques, les (co)polymères d'acide acrylique, les (co)polymères d'acide méthacrylique, les (co)polymères d'esters d'acide acrylique, les (co)polymères d'éthylène, les (co)polymères acrylamide et leurs mélanges.
- [0078] Plus préférentiellement, le ou les polymères filmogènes hydrophobes sont choisis parmi les copolymères de vinylpyrrolidone, les copolymères acrylamide, les homopolymères ou copolymères d'esters d'acide acrylique, les homopolymères ou copolymères d'éthylène et leurs mélanges.
- [0079] Selon un autre mode de réalisation préféré, le ou les polymères filmogènes sont choisis parmi les polymères filmogènes hydrophiles.
- [0080] Des polymères filmogènes hydrophiles non ioniques, anioniques ou cationiques peuvent être utilisés.
- [0081] Le polymère filmogène hydrophile peut être choisi parmi les (co)polymères de vinylpyrrolidone, les (co)polymères de vinylalcool, les polymères de vinylacétate, les

(co)polymères carboxyvinyle, les (co)polymères acide acrylique, les (co)polymères acide méthacrylique, les gommes naturelles, les polysaccharides et/ou les (co)polymères acrylamide.

- [0082] De préférence, le polymère filmogène hydrophile est choisi parmi les homopolymères de vinylpyrrolidone (PVP) et/ou les copolymères de vinylpyrrolidone, plus préférentiellement les homopolymères de vinylpyrrolidone (PVP).
- [0083] On peut citer par exemple les homopolymères de vinylpyrrolidone (PVP) commercialisés sous la dénomination Luviskol® K par la société BASF SE, en particulier Luviskol® K 90 ou Luviskol® K 85 par la société BASF SE.
- [0084] Le polymère PVP K30 commercialisé par la société Ashland Inc. (ISP, POI Chemical) peut également être utilisé. PVP K30 est un polymère polyvinylpyrrolidone soluble dans l'eau froide et ayant comme numéro CAS 9003-39-8 et comme poids moléculaire 40,000 g/mol.
- [0085] D'autres homopolymères de vinylpyrrolidone convenant à l'invention sont commercialisés sous le nom commerciale LUVITEC K 17, LUVITEC K 30, LUVITEC K 60, LUVITEC K 60, LUVITEC K 80, LUVITEC K 85, LUVITEC K 90 et LUVITEC K 115 par la société BASF SE.
- [0086] On peut également citer les copolymères vinylpyrrolidone/vinyl esters commercialisés sous la dénomination Luviskol® par la société BASF SE, en particulier les polymères non ioniques Luviskol® VA64 et Luviskol® VA73 (copolymères vinylpyrrolidone /vinyl acétate).
- [0087] On peut également citer les copolymères styrène/vinylpyrrolidone, les copolymères vinylpyrrolidone/vinyl acétate, les copolymères vinylpyrrolidone / DMAPA acrylates, les copolymères vinylpyrrolidone / vinyl caprolactam /DMAPA acrylates.
- [0088] Les copolymères vinylpyrrolidone / vinyl caprolactam /DMAPA acrylates peuvent être commercialisés par la société Ashland Inc. sous le nom commerciale Aquaflex® SF-40.
- [0089] Les copolymères vinylpyrrolidone / DMAPA acrylates peuvent être commercialisés par la société Ashland Inc. sous le nom commerciale Styleze CC-10.
- [0090] A titre de copolymères de vinylpyrrolidone, on peut mentionner les copolymères obtenus par réaction du N-vinylpyrrolidone avec au moins un monomère choisi parmi le N-vinylformamide, vinyl acétate, éthylène, propylène, acrylamide ou vinylcaprolactam.
- [0091] Selon un mode de réalisation préféré, le ou les polymères filmogènes hydrophiles sont choisis parmi les homopolymères de vinylpyrrolidone (PVP), les copolymères de vinylpyrrolidone / vinyl acétate, les copolymères de vinylpyrrolidone / styrène, les copolymères de vinylpyrrolidone / éthylène, les copolymères de vinylpyrrolidone / propylène, les copolymères de vinylpyrrolidone / vinyl caprolactam, les copolymères

de vinylpyrrolidone / vinylformamide, les copolymères de vinylpyrrolidone/ vinylalcool, et leurs mélanges.

[0092] De préférence, le ou les polymères filmogènes sont choisis parmi les homopolymères de vinylpyrrolidone (PVP), les copolymères de vinylpyrrolidone / vinyl acétate, les copolymères de vinylpyrrolidone / styrène, les copolymères de vinylpyrrolidone / éthylène, les copolymères de vinylpyrrolidone / propylène, les copolymères de vinylpyrrolidone / vinyl caprolactam, les copolymères de vinylpyrrolidone / vinylformamide, les copolymères de vinylpyrrolidone/ vinylalcool, les copolymères acrylamide, les homopolymères ou copolymères d'esters d'acide acrylique, les homopolymères ou copolymères d'éthylène et leurs mélanges.

[0093] Plus préférentiellement, le ou les polymères filmogènes sont choisis parmi les homopolymères de vinylpyrrolidone (PVP), les copolymères acrylamide, les homopolymères ou copolymères d'esters d'acide acrylique, les homopolymères ou copolymères d'éthylène et leurs mélanges.

[0094] Le ou les polymères filmogènes peut (peuvent) être présent(s) en une quantité totale allant de 0,1 à 30% en poids, de préférence de 0,5 à 25% en poids, encore mieux de 1 à 20% en poids, par rapport au poids total de la composition B.

Composition A et/ou B

Silicone aminée :

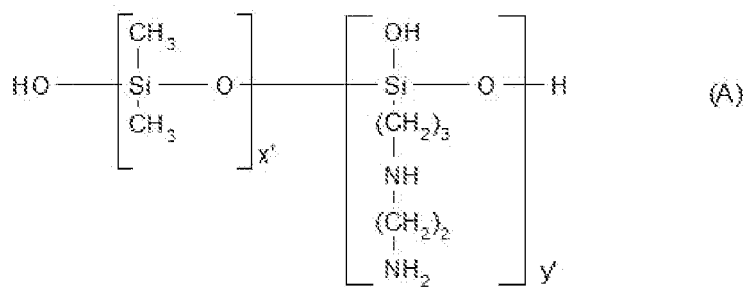
[0095] La composition A et/ou la composition B peut (peuvent) comprendre au moins une silicone aminée.

[0096] On désigne par « *silicone aminée* » toute silicone comportant au moins une amine primaire, secondaire, tertiaire ou un groupement ammonium quaternaire.

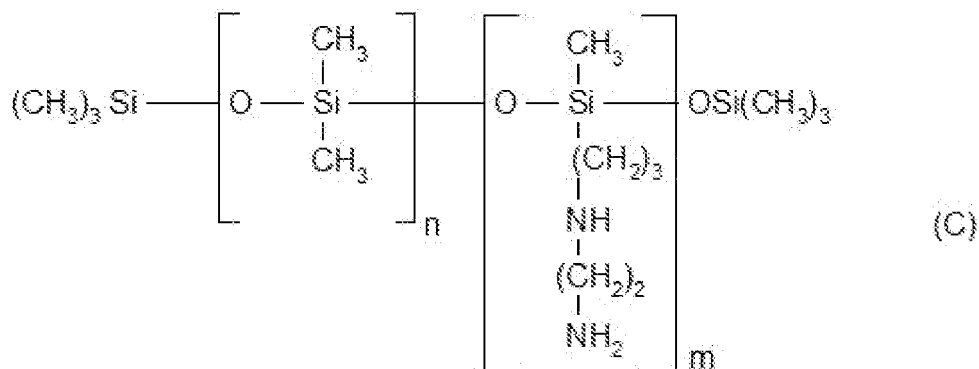
[0097] Les masses moléculaires moyennes en poids de ces silicones aminées peuvent être mesurées par Chromatographie par Perméation de Gel (GPC) à température ambiante (25°C) en équivalent polystyrène. Les colonnes utilisées sont des colonnes μ styragel. L'éluant est le THF, le débit est de 1 ml/mn. On injecte 200 μ l d'une solution à 0,5% en poids de silicone dans le THF. La détection se fait par réfractométrie et UVmétrie.

[0098] De façon préférée, la ou les silicone(s) aminée(s) susceptible d'être employée dans le cadre de l'invention, sont choisies parmi :

a) les polysiloxanes répondant à la formule (A) :

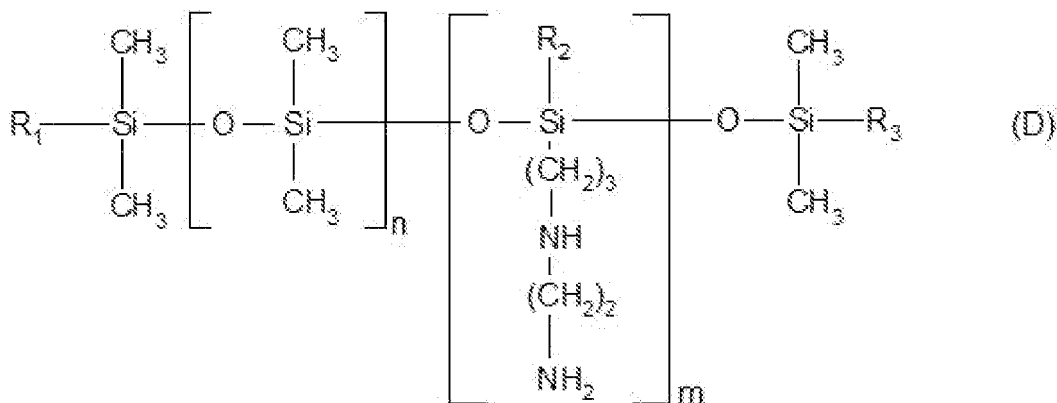


- [0099] dans laquelle x' et y' sont des nombres entiers tels que le poids moléculaire moyen en poids (Mw) est compris entre 5 000 et 500 000 environ ;
- b) les silicones aminées répondant à la formule (B) :
- $$R'_a G_{3-a} - Si(OSiG_2)_n - (OSiG_b R'_{2-b})_m - O - SiG_{3-a} - R'_a \quad (B)$$
- dans laquelle :
- [0100] - G, identique ou différent, désigne un atome d'hydrogène, un groupement phényle, OH, alkyle en C_1-C_8 , par exemple méthyle, ou alcoxy en C_1-C_8 , par exemple méthoxy,
- a, identique ou différent, désigne 0 ou un entier de 1 à 3, en particulier 0,
- b désigne 0 ou 1, en particulier 1,
- [0101] - m et n sont des nombres tels que la somme $(n + m)$ varie de 1 à 2000, en particulier de 50 à 150, n pouvant désigner un nombre de 0 à 1999, et notamment de 49 à 149 et m pouvant désigner un nombre de 1 à 2000, et notamment de 1 à 10;
- R', identique ou différent, désigne un radical monovalent de formule $-C_qH_{2q}L$ dans laquelle q est un nombre allant de 2 à 8, et L est un groupement aminé éventuellement quaternisé choisi parmi les groupements :
- $$-N(R'')_2 ; -N+(R'')_3 A^- ; -NR''-Q-N(R'')_2 \text{ et } -NR''-Q-N+(R'')_3 A^- ,$$
- dans lesquels R'', identique ou différent, désigne hydrogène, phényle, benzyle, ou un radical hydrocarboné saturé monovalent, par exemple un radical alkyle en C_1-C_{20} ; Q désigne un groupement de formule C_rH_{2r} , linéaire ou ramifié, r étant un entier allant de 2 à 6, de préférence de 2 à 4; et A- représente un anion cosmétiquement acceptable, notamment halogénure tel que fluorure, chlorure, bromure ou iode.
- [0102] De façon préférée, la ou les silicones aminées sont choisies parmi les silicones aminées de formule (B).
- [0103] De façon préférée, les silicones aminées de formule (B) sont choisies parmi les silicones aminées répondant aux formules (C), (D), (E), (F), (G) suivantes et/ou les silicones aminées comprenant au moins une unité de formule (L), en particulier les silicones aminées de formule (N) suivante.
- [0104] Selon un premier mode de réalisation, les silicones aminées correspondant à la formule (B) sont choisies parmi les silicones dénommées "triméthylsilylamodiméthicone" répondant à la formule (C) :



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

[0105] Selon un second mode de réalisation, les silicones aminées correspondant à la formule (B) sont choisies parmi les silicones de formule (D) suivante :



dans laquelle :

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

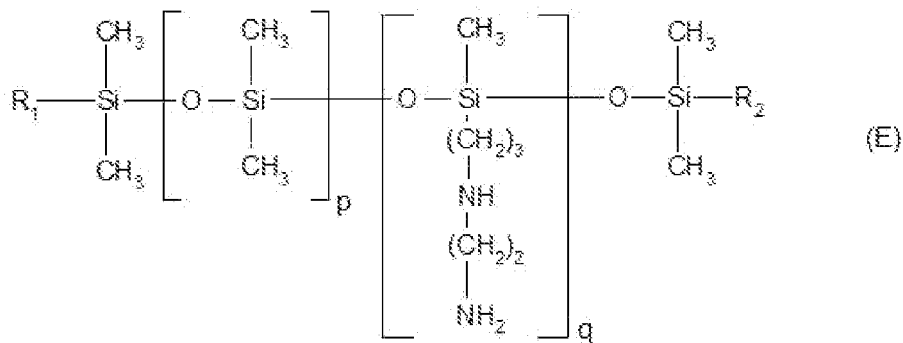
- R₁, R₂, R₃, identiques ou différents, représentent un radical hydroxy ou alcoxy en C₁-C₄, l'un au moins des radicaux R₁ à R₃ désignant un radical alcoxy.

[0106] De préférence le radical alcoxy est un radical méthoxy.

[0107] Le rapport molaire hydroxy/alcoxy va de préférence de 0,2 : 1 à 0,4 : 1 et de préférence de 0,25 : 1 à 0,35 : 1 et plus particulièrement est égal à 0,3 : 1.

[0108] La masse moléculaire moyenne en poids (Mw) de ces silicones va de préférence de 2000 à 1 000 000, plus particulièrement de 3500 à 200000.

[0109] Selon un troisième mode de réalisation, les silicones aminées correspondant à la formule (B) sont choisies parmi les silicones de formule (E) suivantes :



dans laquelle :

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

[0110] De préférence le radical alcoxy est un radical méthoxy.

[0111] Le rapport molaire hydroxy/alcoxy va généralement de 1 :0,8 à 1 :1,1 et de préférence de 1 :0,9 à 1 :1 et plus particulièrement est égal à 1 :0,95.

[0112] La masse moléculaire moyenne en poids (Mw) de la silicone va de préférence de 2000 à 200000 et encore plus particulièrement de 5000 à 100000 et plus particulièrement de 10000 à 50000.

[0113] Les produits commerciaux comprenant des silicones de structure (D) ou (E) peuvent inclure dans leur composition une ou plusieurs autres silicones aminées dont la structure est différente des formules (D) ou (E).

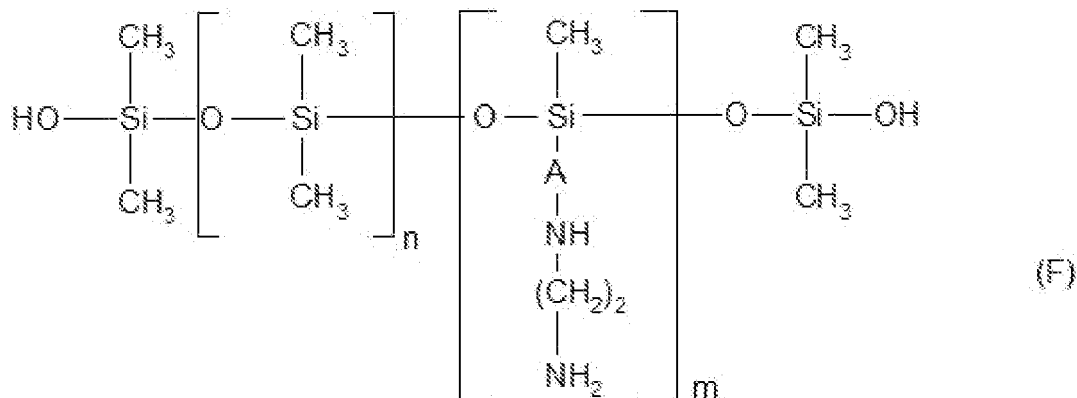
[0114] Un produit contenant des silicones aminées de structure (D) est proposé par la société WACKER sous la dénomination BELSIL® ADM 652.

[0115] Un produit contenant des silicones aminées de structure (E) est proposé par WACKER sous la dénomination Fluid WR 1300® ou encore sous la dénomination Belsil ADM Log 1.

[0116] Lorsque ces silicones aminées sont mises en œuvre, une forme de réalisation particulièrement intéressante est leur utilisation sous forme d'émulsion huile dans eau. L'émulsion huile dans eau peut comprendre un ou plusieurs tensioactifs. Les tensioactifs peuvent être de toute nature mais de préférence cationique et/ou non ionique. La taille moyenne en nombre des particules de silicone dans l'émulsion va généralement de 3 nm à 500 nanomètres. De préférence, notamment comme silicones aminées de formule (E), on utilise des microémulsions dont la taille moyenne des

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

[0117] Selon un quatrième mode de réalisation, les silicones aminées correspondant à la formule (B) sont choisies parmi les silicones de formule suivante (F) :



[0118] dans laquelle :

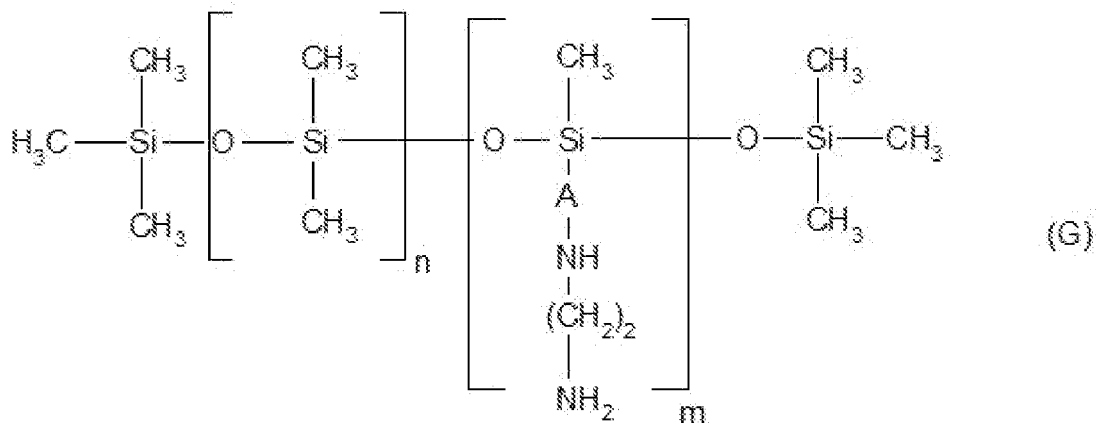
[0119] - m et n sont des nombres tels que la somme (n + m) varie de 1 à 2000 et en particulier de 50 à 150, n pouvant désigner un nombre de 0 à 1999 et notamment de 49 à 149 et m pouvant désigner un nombre de 1 à 2000, et notamment de 1 à 10;

[0120] - A désigne un radical alkylène linéaire ou ramifié ayant de 4 à 8 atomes de carbone et de préférence 4 atomes de carbone. Ce radical est de préférence linéaire.

[0121] La masse moléculaire moyenne en poids (Mw) de ces silicones aminées va de préférence de 2000 à 1000000 et encore plus particulièrement de 3500 à 200000.

[0122] Une autre silicone répondant à la formule (B) est par exemple la XIAMETER MEM 8299 EMULSION de DOW CORNING (Nom INCI amodiméthicone et trideceth-6 et cetrimonium chloride).

[0123] Selon un cinquième mode de réalisation, les silicones aminées correspondant à la formule (B) sont choisies parmi les silicones de formule suivante (G) :



[0124] dans laquelle :

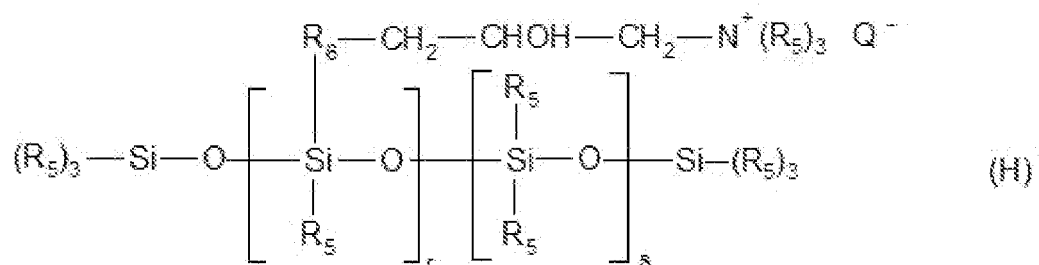
- m et n sont des nombres tels que la somme (n + m) varie de 1 à 2000 et en particulier de 50 à 150, n pouvant désigner un nombre de 0 à 1 999 et notamment de 49 à 149 et m pouvant désigner un nombre de 1 à 2000, et notamment de 1 à 10 ;

[0125] - A désigne un radical alkylène linéaire ou ramifié ayant de 4 à 8 atomes de carbone et de préférence 4 atomes de carbone. Ce radical est de préférence ramifié.

[0126] La masse moléculaire moyenne en poids (Mw) de ces silicones aminées va de préférence de 500 à 1000000 et encore plus particulièrement de 1000 à 200.000.

[0127] Une silicone répondant à cette formule est par exemple la DC2-8566 Amino Fluid de DOW CORNING.

[0128] c) les silicones aminées répondant à la formule (H) :



[0129] dans laquelle :

[0130] - R₅ représente un radical hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 18 atomes de carbone, et en particulier un radical alkyle en C₁-C₁₈, ou alcényle en C₂-C₁₈, par exemple méthyle;

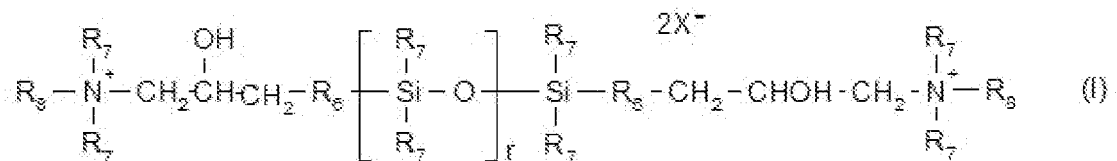
[0131] - R₆ représente un radical hydrocarboné divalent, notamment un radical alkylène en C₁-C₁₈ ou un radical alkylèneoxy divalent en C₁-C₁₈, par exemple en C₁-C₈ relié au Si par une liaison SiC ;

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

[0132] - r représente une valeur statistique moyenne allant de 2 à 20, en particulier de 2 à 8 ;
- s représente une valeur statistique moyenne allant de 20 à 200, en particulier de 20 à 50.

[0133] De telles silicones aminées sont notamment décrites dans le brevet US 4 185 087.

[0134] d) les silicones à ammonium quaternaire de formule (I) :



dans laquelle :

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

de 1 à 18 atomes de carbone, et en particulier un radical alkyle en C₁-C₁₈, un radical alcényle en C₂-C₁₈ ou un cycle comprenant 5 ou 6 atomes de carbone, par exemple méthyle ;

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

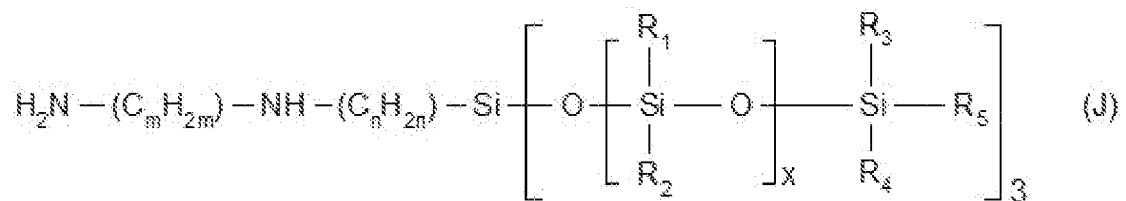
- R₈, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 18 atomes de carbone, et en particulier un radical alkyle en C₁-C₁₈, un radical alcényle en C₂-C₁₈, un radical -R₆-NHCOR₇ ;

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

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

[0135] Ces silicones sont par exemple décrites dans la demande EP-A-0530974.

[0136] e) les silicones aminées de formule (J) :



dans laquelle :

- R₁, R₂, R₃ et R₄, identiques ou différents, désignent un radical alkyle en C₁-C₄ ou un groupement phényle,

- R₅ désigne un radical alkyle en C₁-C₄ ou un groupement hydroxyle,

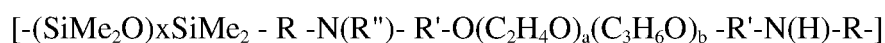
[0137] - n est un entier variant de 1 à 5,

[0138] - m est un entier variant de 1 à 5, et

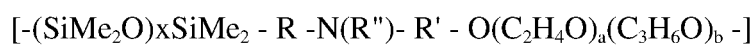
- x est choisi de manière telle que l'indice d'amine varie de 0,01 à 1 meq/g.

[0139] f) les silicones aminées polyoxyalkylénées multibloc, de type (AB)_n, A étant un bloc polysiloxane et B étant un bloc polyoxyalkyléné comportant au moins un groupement amine.

[0140] Lesdites silicones sont de préférence constituées d'unités répétitives de formules générales suivantes :



ou bien



dans lesquelles :

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

particulièrement allant de 10 à 100;

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

- x est un nombre entier allant de 1 à 10000, plus particulièrement de 10 à 5000;

- R" est un atome d'hydrogène ou un méthyl;

[0141] - R, identiques ou différents, représentent un radical divalent hydrocarboné en C₂-C₁₂, linéaire ou ramifié, comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes tels que l'oxygène; de préférence, R désigne un radical éthylène, un radical propylène linéaire ou ramifié, un radical butylène linéaire ou ramifié, ou un radical CH₂CH₂CH₂OCH₂CH(OH)CH₂-; préférentiellement R désigne un radical CH₂CH₂CH₂OCH₂CH(OH)CH₂-;

- R', identiques ou différents, représentent un radical divalent hydrocarboné en C₂-C₁₂, linéaire ou ramifié, comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes tels que l'oxygène; de préférence, R' désigne un radical éthylène, un radical propylène linéaire ou ramifié, un radical butylène linéaire ou ramifié, ou un radical CH₂CH₂CH₂OCH₂CH(OH)CH₂-; préférentiellement R' désigne -CH(CH₃)-CH₂-.

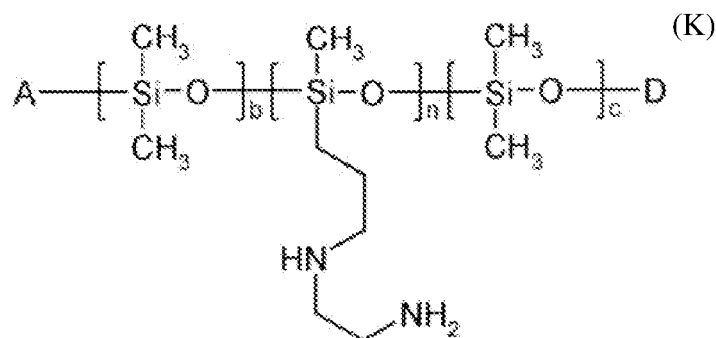
[0142] Les blocs siloxane représentent de préférence 50 et 95% en moles du poids total de la silicone, plus particulièrement de 70 à 85% en moles.

[0143] Le taux d'amine est de préférence compris entre 0,02 et 0,5 meq/g de copolymère dans une solution à 30% dans le dipropylèneglycol, plus particulièrement entre 0,05 et 0,2.

[0144] La masse moléculaire moyenne en poids (Mw) de la silicone est de préférence comprise entre 5000 et 1000000, plus particulièrement entre 10000 et 200000.

[0145] On peut notamment citer les silicones commercialisées sous les dénominations Silsoft A-843 ou Silsoft A+ par Momentive.

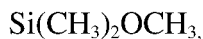
[0146] g) les silicones aminées de formule (K) :



dans laquelle :

- A représente un groupement hydroxy, -O-Si(CH₃)₃, -O-Si(CH₃)₂OH, ou -O-Si(CH₃)₂OCH₃,

- D représente un atome d'hydrogène, un groupement -Si(CH₃)₃, -Si(CH₃)₂OH, ou -

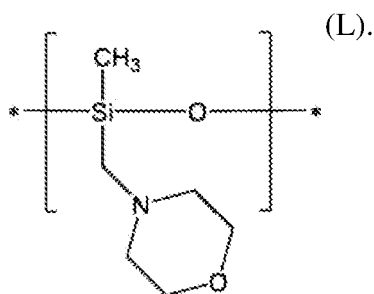


- b, n et c, indépendamment les uns des autres, sont des nombres entiers compris entre 0 et 100 avec $n > 0$ et $b + c > 0$, et au moins une des conditions suivantes est remplie : A représente un groupement hydroxy (OH) ou D représente un atome d'hydrogène.

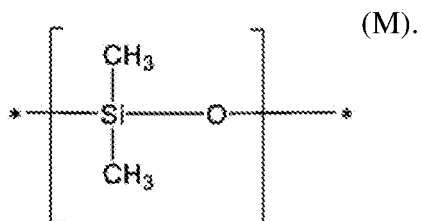
[0147] Dans la formule (K), les unités siloxanes portant les indices b, c et n sont distribués de manière aléatoire, i.e. il ne s'agit pas forcément de copolymères blocks.

[0148] h) les silicones aminées comprenant au moins une unité de formule (L) :

Selon un mode de réalisation préféré, la silicone aminée selon l'invention comprend au moins une unité de formule suivante (L) :



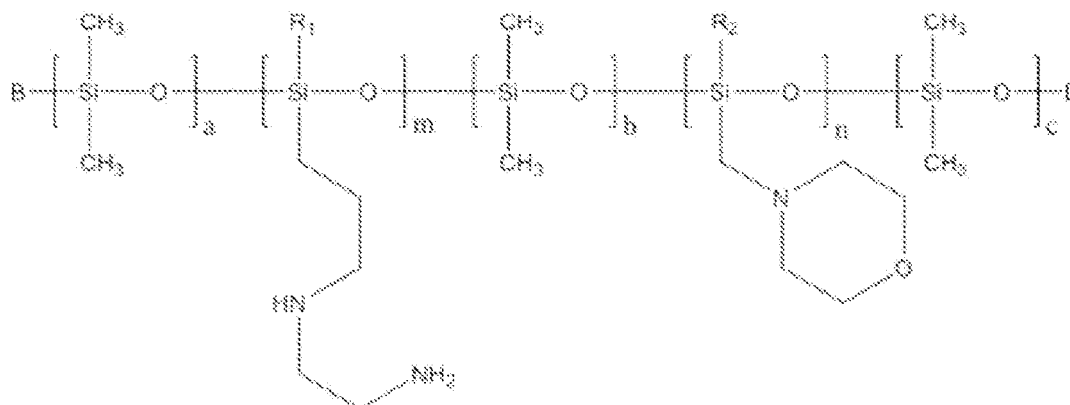
[0149] Selon un mode de réalisation plus préféré, la silicone aminée selon l'invention comprend au moins une unité de formule (L) et au moins une unité de formule (M) suivante :



[0150] De préférence, la silicone aminée selon l'invention est une silicone aminée substitué par au moins un groupement 4-Morpholinométhyl.

[0151] On peut citer par exemple le copolymère amodiméthicone/ morpholinométhyl silsesquioxane commercialisé sous la dénomination commerciale Belsil ADM 8301E par la société Wacker.

[0152] La silicone aminée substitué par au moins un groupement 4-Morpholinométhyl pouvant être utilisé selon l'invention présente la formule (N) suivante :



(N)

dans laquelle :

- R₁ représente un groupement -CH₃, OH, -OCH₃, -O-CH₂CH₃, -O-CH₂CH₂CH₃, ou -O-CH(CH₃)₂,
- R₂ représente un groupement -CH₃, OH, ou -OCH₃,
- B représente un groupement hydroxy, -O-Si(CH₃)₃, -O-Si(CH₃)₂OH, ou -O-Si(CH₃)₂OCH₃,
- D représente un atome d'hydrogène, un groupement -Si(CH₃)₃, -Si(CH₃)₂OH, ou -Si(CH₃)₂OCH₃,
- a, b et c, indépendants les uns des autres, sont des nombres entiers compris entre 0 et 1000 avec a+b+c > 0,
- m et n, indépendants l'un de l'autre, sont des nombres entiers compris entre 1 et 1000, avec au moins une des conditions suivantes qui est remplie : B représente un groupement hydroxy (OH) ou D représente un atome d'hydrogène.

[0153] De préférence, a>0 ou b>0, plus préférentiellement a>0 et b>0.

[0154] La silicone aminée de formule (N) peut avoir des terminaisons trimethylsilyl (D ou B = -Si(CH₃)₃) ou des terminaisons dimethylsilylhydroxy ou d'un côté des terminaisons trimethylsilyl et d'un autre côté des terminaisons dimethylsilylhydroxy.

[0155] Selon un mode de réalisation préféré, la silicone aminée selon l'invention est une silicone aminée substitué par au moins un groupement 4-Morpholinométhyl de formule (N) choisi parmi :

- B= -O-Si(CH₃)₂OH et D= -Si(CH₃)₃
- B= -O-Si(CH₃)₂OH et D= -Si(CH₃)₂OH
- B= -O-Si(CH₃)₂OH et D= -Si(CH₃)₂OCH₃
- B= -Si(CH₃)₃ et D= -Si(CH₃)₂OH
- B= -Si(CH₃)₂OCH₃ et D= -Si(CH₃)₂OH

[0156] i) et leurs mélanges.

[0157] De façon préférée, les silicones aminées de formule (B) sont choisies parmi les

silicones aminées répondant à la formule (D) ou les silicones aminées comprenant au moins une unité de formule (L), en particulier les silicones aminées de formule (N).

[0158] De préférence, la composition A et/ou la composition B comprend (comprennent) au moins une silicone aminée choisie parmi les silicones aminées de formule (D) ou les silicones aminées comprenant au moins une unité de formule (L), en particulier les silicones aminées de formule (N).

[0159] La ou (les) silicone(s) aminée(s) peuvent être présente(s) en une quantité totale variant de 0,1% à 35%, de préférence de 1 à 25%, plus préférentiellement de 3 à 20%, plus préférentiellement encore de 5 à 17 % en poids par rapport au poids total de la composition A et/ou de la composition B.

Polymère cellulosique non ionique non associatif

[0160] La composition A et/ou la composition B selon l'invention peut (peuvent) comprendre au moins un polymère cellulosique non ionique, de préférence non associatif.

[0161] Le polymère cellulosique non ionique non associatif est différent des polymères filmogènes mentionnés précédemment.

[0162] Par « *polymère cellulosique* », on entend selon l'invention tout polymère polysaccharidique possédant dans sa structure des enchaînements de résidus glucose unis par des liaisons beta -1,4.

[0163] Par « *polymère cellulosique non associatif* », on entend selon l'invention que les polymères cellulosiques ne comportent pas de chaîne grasse en C₈-C₃₀.

[0164] Les polymères cellulosiques non associatifs non ioniques peuvent être choisis parmi les alkyl(C₁-C₄)celluloses, telles que les méthylcelluloses et les éthylcelluloses (par exemple l'Ethocel standard 100 Premium de DOW CHEMICAL) ; les hydroxyalkyl(C₁-C₄)celluloses, telles que les hydroxyméthylcelluloses, les hydroxyéthylcelluloses et les hydroxypropylcelluloses ; les celluloses mixtes hydroxyalkyl(C₁-C₄)-alkyl(C₁-C₄)celluloses, telles que les hydroxypropyl-méthylcelluloses (par exemple Methocel E4M de DOW CHEMICAL), les hydroxyéthyl-méthylcelluloses, les hydroxyéthyl-éthylcelluloses (par exemple Bermocoll E 481 FQ d'AKZO NOBEL), et les hydroxybutyl-méthylcelluloses, ainsi que leurs mélanges.

[0165] De préférence, le ou les polymères cellulosiques non-ioniques non associatifs sont choisis parmi les hydroxyalkyl(C₁-C₄)celluloses.

[0166] Plus préférentiellement, le ou les polymères cellulosiques non-ioniques non associatifs sont l'hydroxyéthylcellulose et/ou l'hydroxypropylcellulose.

[0167] Plus préférentiellement, la composition A et/ou la composition B comprend (comprennent) de l'hydroxyéthylcellulose et/ou de l'hydroxypropylcellulose.

[0168] En particulier, on peut citer l'hydroxyéthylcellulose vendu par la société Ashland Inc. sous le nom commercial NATROSOL 250 HR PC.

[0169] Le ou les polymères cellulosiques non-ioniques non associatifs peut (peuvent) être présent(s) en une quantité totale allant de préférence de 0,01 à 10% en poids, préférentiellement de 0,05% à 5% en poids, mieux de 0,1 à 3% en poids par rapport au poids total de la composition A et/ou de la composition B.

Agent colorant :

[0170] La composition A et/ou la composition B selon l'invention comprend (comprennent) au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs et leurs mélanges.

[0171] De préférence, la composition A selon l'invention comprend au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs et leurs mélanges.

[0172] De préférence, la composition A et/ou la composition B selon l'invention comprend (comprennent) un ou plusieurs pigments.

[0173] De préférence, le ou les agents colorants sont choisis parmi les pigments.

[0174] Par « *pigment* », on entend tous les pigments apportant de la couleur aux matières kératiniques. Leur solubilité dans l'eau à 25 °C et à pression atmosphérique (760 mmHg) est inférieure à 0,05 % en poids, et de préférence inférieure à 0,01 % en poids.

[0175] 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.

[0176] Ils peuvent être naturels, d'origine naturelle, ou non.

[0177] Ces pigments peuvent se présenter sous forme de poudre ou de pâte pigmentaire. Ils peuvent être enrobés ou non enrobés.

[0178] 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.

[0179] 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.

[0180] 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.

[0181] Le pigment organique peut notamment être choisi parmi les composés nitroso, nitro, azo, xanthène, pyrène, quinoléine, quinoline, anthraquinone, triphénylméthane, fluorane, phtalocyanine, de type complexe métallique, isoindolinone, isoindoline, quinacridone, péroline, pérylène, dicétopyrrolopyrrole, indigo, thioindigo, dioxazine, tri-

phénylméthane, quinophtalone.

- [0182] En particulier, les pigments organiques blancs ou colorés peuvent être choisis parmi le carmin, le noir de carbone, le noir d'aniline, le jaune azo, la quinacridone, le bleu de phtalocyanine, les pigments bleus codifiés dans le Color Index sous les références CI 42090, 69800, 69825, 74100, 74160, les pigments jaunes codifiés dans le Color Index sous les références CI 11680, 11710, 19140, 20040, 21100, 21108, 47000, 47005, les pigments verts codifiés dans le Color Index sous les références CI 61565, 61570, 74260, les pigments oranges codifiés dans le Color Index sous les références CI 11725, 45370, 71105, les pigments rouges codifiés dans le Color Index sous les références CI 12085, 12120, 12370, 12420, 12490, 14700, 15525, 15580, 15620, 15630, 15800, 15850, 15865, 15880, 26100, 45380, 45410, 58000, 73360, 73915, 75470, les pigments obtenus par polymérisation oxydante de dérivés indoliques, phénoliques tels qu'ils sont décrits dans le brevet FR 2 679 771.
- [0183] A titre d'exemple on peut aussi citer les pâtes pigmentaires de pigment organique telles que les produits vendus par la société HOECHST sous le nom :
- JAUNE COSMENYL IOG : Pigment YELLOW 3 (CI 11710) ;
 - JAUNE COSMENYL G : Pigment YELLOW 1 (CI 11680) ;
 - ORANGE COSMENYL GR : Pigment ORANGE 43 (CI 71105) ;
 - ROUGE COSMENYL R : Pigment RED 4 (CI 12085) ;
 - CARMIN COSMENYL FB : Pigment RED 5 (CI 12490) ;
 - VIOLET COSMENYL RL : Pigment VIOLET 23 (CI 51319) ;
 - BLEU COSMENYL A2R : Pigment BLUE 15.1 (CI 74160) ;
 - VERT COSMENYL GG : Pigment GREEN 7 (CI 74260) ;
 - NOIR COSMENYL R : Pigment BLACK 7 (CI 77266).
- [0184] 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.
- [0185] Le pigment organique peut aussi être une laque. Par laque, on entend les colorants adsorbés sur des particules insolubles, l'ensemble ainsi obtenu restant insoluble lors de l'utilisation.
- [0186] 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.
- [0187] Parmi les colorants, on peut citer l'acide carminique. On peut également citer les colorants connus sous les dénominations suivantes : D & C Red 21 (CI 45 380), D & C Orange 5 (CI 45 370), D & C Red 27 (CI 45 410), D & C Orange 10 (CI 45 425), D &

C Red 3 (CI 45 430), D & C Red 4 (CI 15 510), D & C Red 33 (CI 17 200), D & C Yellow 5 (CI 19 140), D & C Yellow 6 (CI 15 985), D & C Green (CI 61 570), D & C Yellow 1 O (CI 77 002), D & C Green 3 (CI 42 053), D & C Blue 1 (CI 42 090).

[0188] A titre d'exemples de laques, on peut citer le produit connu sous la dénomination suivante : D & C Red 7 (CI 15 850 :1).

[0189] Le pigment peut aussi être un pigment à effets spéciaux. Par pigments à effets spéciaux, on entend les pigments qui créent d'une manière générale une apparence colorée (caractérisée par une certaine nuance, une certaine vivacité et une certaine clarté) non uniforme et changeante en fonction des conditions d'observation (lumière, température, angles d'observation...). Ils s'opposent par-là même aux pigments colorés qui procurent une teinte uniforme opaque, semi-transparente ou transparente classique.

[0190] Il existe plusieurs types de pigments à effets spéciaux, ceux à faible indice de réfraction tels que les pigments fluorescents ou photochromes, et ceux à plus fort indice de réfraction tels que les nacres, les pigments interférentiels ou les paillettes.

[0191] A titre d'exemples de pigments à effets spéciaux, on peut citer les pigments nacrés tels que le mica recouvert de titane, ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica recouvert de titane et d'oxydes de fer, le mica recouvert d'oxyde de fer, le mica recouvert de titane et notamment de bleu ferrique ou d'oxyde de chrome, le mica recouvert de titane et d'un pigment organique tel que défini précédemment ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth. A titre de pigments nacrés, on peut citer les nacres Cellini commercialisées par BASF (Mica-TiO₂-laque), Prestige commercialisée par Eckart (Mica-TiO₂), Prestige Bronze commercialisée par Eckart (Mica-Fe₂O₃) Colorona commercialisée par Merck (Mica-TiO₂-Fe₂O₃).

[0192] On peut également citer les nacres de couleur or notamment commercialisées par la société BASF sous le nom de Brillant gold 212G (Timica), Gold 222C (Cloisonne), Sparkle gold (Timica), Gold 4504 (Chromalite) et Monarch gold 233X (Cloisonne) ; les nacres bronzes notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Bronze fine (17384) (Colorona) et Bronze (17353) (Colorona) et par la société BASF sous la dénomination Super bronze (Cloisonne) ; les nacres oranges notamment commercialisées par la société BASF sous la dénomination Orange 363C (Cloisonne) et Orange MCR 101 (Cosmica) et par la société MERCK sous la dénomination Passion orange (Colorona) et Matte orange (17449) (Microna) ; les nacres de teinte brune notamment commercialisées par la société BASF sous la dénomination Nu-antique copper 340XB (Cloisonne) et Brown CL4509 (Chromalite) ; les nacres à reflet cuivre notamment commercialisées par la société BASF sous la dénomination Copper 340A (Timica) ; les nacres à reflet rouge notamment commercialisées par la

société MERCK sous la dénomination Sienna fine (17386) (Colorona) ; les nacres à reflet jaune notamment commercialisées par la société BASF sous la dénomination Yellow (4502) (Chromalite) ; les nacres de teinte rouge à reflet or notamment commercialisées par la société BASF sous la dénomination Sunstone G012 (Gemtone) ; les nacres roses notamment commercialisées par la société BASF sous la dénomination Tan opale G005 (Gemtone) ; les nacres noires à reflet or notamment commercialisées par la société BASF sous la dénomination Nu antique bronze 240 AB (Timica), les nacres bleues notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Matte blue (17433) (Microna), les nacres blanches à reflet argenté notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Xirona Silver et les nacres orangées rosées vert doré notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Indian summer (Xirona) et leurs mélanges.

- [0193] Toujours à titre d'exemple de nacres, on peut citer également les particules comportant un substrat de borosilicate enrobé d'oxyde de titane.
- [0194] Des particules à substrat de verre revêtu d'oxyde de titane sont notamment vendues sous la dénomination METASHINE MC1080RY par la société TOYAL.
- [0195] Enfin, comme exemples de nacres, on peut également citer les paillettes de polyéthylène téréphthalate, notamment celles commercialisées par la société Meadowbrook Inventions sous le nom Silver 1P 0.004X0.004 (paillettes argentées). On peut aussi envisager les pigments multicouches basés sur des substrats synthétiques comme l'alumine, la silice, le borosilicate de calcium et de sodium ou le borosilicate de calcium et d'aluminium, et l'aluminium.
- [0196] Les pigments à effets spéciaux peuvent également être choisis parmi les particules réfléchissantes, c'est-à-dire notamment des particules dont la taille, la structure, notamment l'épaisseur de la ou des couches qui la constituent et leurs natures physique et chimique, et l'état de surface, leur permettent de réfléchir la lumière incidente. Cette réflexion peut, le cas échéant, posséder une intensité suffisante pour créer à la surface de la composition ou du mélange, lorsque celui-ci est appliqué sur le support à maquiller, des points de surbrillance visibles à l'œil nu, c'est-à-dire des points plus lumineux qui contrastent avec leur environnement en semblant briller.
- [0197] Les particules réfléchissantes peuvent être sélectionnées de manière à ne pas altérer significativement l'effet de coloration généré par les agents de coloration qui leur sont associés et plus particulièrement de manière à optimiser cet effet en termes de rendu de couleur. Elles peuvent plus particulièrement posséder une couleur ou un reflet jaune, rose, rouge, bronze, orangé, brun, or et/ou cuivré.
- [0198] Ces particules peuvent présenter des formes variées, notamment être en forme de plaquettes ou globulaires, en particulier sphériques.
- [0199] Les particules réfléchissantes, quelle que soit leur forme, peuvent présenter une

structure multicouche ou non et, dans le cas d'une structure multicouche, par exemple au moins une couche d'épaisseur uniforme, notamment d'un matériau réfléchissant.

- [0200] Lorsque les particules réfléchissantes ne présentent pas de structure multicouche, elles peuvent être composées par exemple d'oxydes métalliques, notamment des oxydes de titane ou de fer obtenus par synthèse.
- [0201] Lorsque les particules réfléchissantes présentent une structure multicouche, celles-ci peuvent par exemple comporter un substrat naturel ou synthétique, notamment un substrat synthétique au moins partiellement enrobé par au moins une couche d'un matériau réfléchissant notamment d'au moins un métal ou matériau métallique. Le substrat peut être monomatériau, multimatériau, organique et/ou inorganique.
- [0202] Plus particulièrement, il peut être choisi parmi les verres, les céramiques, le graphite, les oxydes métalliques, les alumines, les silices, les silicates, notamment les aluminosilicates et les borosilicates, le mica synthétique et leurs mélanges, cette liste n'étant pas limitative.
- [0203] Le matériau réfléchissant peut comporter une couche de métal ou d'un matériau métallique.
- [0204] Des particules réfléchissantes sont décrites notamment dans les documents JP-A-09188830, JP-A-10158450, JP-A-10158541, JP-A-07258460 et JP-A-05017710.
- [0205] Toujours à titre d'exemple de particules réfléchissantes comportant un substrat minéral enrobé d'une couche de métal, on peut citer également les particules comportant un substrat de borosilicate enrobé d'argent.
- [0206] Des particules à substrat de verre revêtu d'argent, en forme de plaquettes, sont vendues sous la dénomination MICROGLASS METASHINE REFSX 2025 PS par la société TOYAL. Des particules à substrat de verre revêtu d'alliage nickel/chrome/molybdène sont vendues sous la dénomination CRYSTAL STAR GF 550, GF 2525 par cette même société.
- [0207] On peut également utiliser des particules comprenant un substrat métallique tel que l'argent, l'aluminium, le fer, le chrome, le nickel, le molybdène, l'or, le cuivre, le zinc, l'étain, le magnésium, l'acier, le bronze, le titane, ledit substrat étant enrobé d'au moins une couche d'au moins un oxyde métallique tels que l'oxyde de titane, l'oxyde d'aluminium, l'oxyde de fer, l'oxyde de cérium, l'oxyde de chrome, les oxydes de silicium et leurs mélanges.
- [0208] On peut citer à titre d'exemple les poudres d'aluminium, de bronze ou de cuivre enrobées de SiO₂ commercialisées sous la dénomination VISIONAIRE par la société ECKART.
- [0209] 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.

- [0210] 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.
- [0211] La taille du pigment utilisé dans la composition selon la présente invention est généralement comprise entre 5 nm et 200 μm , de préférence entre 7 nm et 80 μm , et plus préférentiellement entre 10 nm et 50 μm .
- [0212] Les pigments peuvent être dispersés dans la composition grâce à un agent dispersant.
- [0213] L'agent dispersant sert à protéger les particules dispersées contre leur agglomération ou floculation. Cet agent dispersant peut-être un tensioactif, un oligomère, un polymère ou un mélange de plusieurs d'entre eux, portant une ou des fonctionnalités ayant une affinité forte pour la surface des particules à disperser. En particulier, ils peuvent s'accrocher physiquement ou chimiquement à la surface des pigments. Ces dispersants présentent, en outre, au moins un groupe fonctionnel compatible ou soluble dans le milieu continu. En particulier, on utilise les esters de l'acide hydroxy-12 stéarique en particulier et d'acide gras en C8 à C20 et de polyol comme le glycérol, la diglycérine, tel que le stéarate d'acide poly(12-hydroxystéarique) de poids moléculaire d'environ 750g/mole tel que celui vendu sous le nom de Solsperse 21 000 par la société Avecia, le 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.
- [0214] 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.
- [0215] Les pigments utilisés dans la composition peuvent être traités en surface par un agent organique.
- [0216] Ainsi les pigments préalablement traités en surface utiles dans le cadre de l'invention sont des pigments qui ont subi totalement ou partiellement un traitement de surface de nature chimique, électronique, électro-chimique, mécano-chimique ou mécanique, avec un agent organique tel que ceux qui sont décrits notamment dans *Cosmetics and Toiletries*, Février 1990, Vol. 105, p. 53-64 avant d'être dispersés dans la composition conforme à l'invention. Ces agents organiques peuvent être par exemple choisis parmi

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

- [0217] Les pigments traités en surface utiles dans la composition peuvent aussi avoir été traités par un mélange de ces composés et/ou avoir subi plusieurs traitements de surface.
- [0218] 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.
- [0219] De préférence, les pigments traités en surface sont recouverts par une couche organique.
- [0220] 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.
- [0221] 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.
- [0222] De préférence, on utilisera un agent organique lié aux pigments de manière covalente.
- [0223] L'agent pour le traitement de surface peut représenter de 0,1 à 50 % en poids du poids total du pigment traité en surface, de préférence de 0,5 à 30 % en poids, et encore plus préférentiellement de 1 à 20 % en poids du poids total du pigment traité en surface.
- [0224] De préférence, les traitements en surface des pigments sont choisis parmi les traitements suivants :
 - un traitement PEG-Silicone comme le traitement de surface AQ commercialisé par LCW ;
 - un traitement Méthicone comme le traitement de surface SI commercialisé par LCW ;
 - un traitement Diméthicone comme le traitement de surface Covasil 3.05 commercialisé par LCW ;

- un traitement Diméthicone / Triméthylsiloxysilicate comme le traitement de surface Covasil 4.05 commercialisé par LCW ;
- un traitement Myristate de Magnésium comme le traitement de surface MM commercialisé par LCW ;
- un traitement Dimyristate d'Aluminium comme le traitement de surface MI commercialisé par Miyoshi ;
- un traitement Perfluoropolyméthylisopropyl éther comme le traitement de surface FHC commercialisé par LCW ;
- un traitement Isostéaryl Sébacate comme le traitement de surface HS commercialisé par Miyoshi ;
- un traitement Phosphate de Perfluoroalkyle comme le traitement de surface PF commercialisé par Daito ;
- un traitement Copolymère acrylate / Diméthicone et Phosphate de Perfluoroalkyle comme le traitement de surface FSA commercialisé par Daito ;
- un traitement Polyméthylhydrogène siloxane / Phosphate de Perfluoroalkyle comme le traitement de surface FS01 commercialisé par Daito ;
- un traitement Copolymère Acrylate / Diméthicone comme le traitement de surface ASC commercialisé par Daito ;
- un traitement Isopropyl Titanium Triisostéarate comme le traitement de surface ITT commercialisé par Daito ;
- un traitement copolymère Acrylate comme le traitement de surface APD commercialisé par Daito ;
- un traitement Phosphate de Perfluoroalkyle / Isopropyl Titanium Triisostéarate comme le traitement de surface PF + ITT commercialisé par Daito.

[0225] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, l'agent dispersant est présent avec des pigments organiques ou inorganiques sous forme particulière de taille sous-micronique dans la composition colorante.

[0226] Par « sous-micronique » ou en anglais « sub-micronic » on entend des pigments dont la taille particulière a été micronisée par méthode de micronisation et dont la taille moyenne de particule est inférieure au micromètre (μm), en particulier entre 0,1 et 0,9 μm , et de préférence entre 0,2 et 0,6 μm .

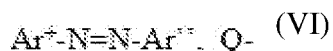
[0227] Selon un mode de réalisation, l'agent dispersant et le ou les pigments sont présents en quantité (dispersant : pigment) comprise entre 1 : 4 et 4 : 1, particulièrement entre 1,5 : 3,5 et 3,5 : 1 ou mieux entre 1,75 : 3 et 3 : 1.

[0228] Le ou les agents dispersants peuvent donc avoir un squelette de silicone, tel que le polyéther de silicone et des dispersants de type amino- silicone, différents des silicones aminés ou des alcoxysilanes de formule (I) ou de formule (I') précédemment décrits dans la demande. Parmi les agents dispersants appropriés, on peut citer :

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

- [0229] Selon un mode de réalisation particulier, le ou les agents dispersants sont de type amino-silicone, différents des silicones aminés ou des alcoxysilanes de formule (I) ou de formule (I') précédemment décrits dans la demande et sont cationiques.
- [0230] De préférence, le ou les pigment(s) est(sont) choisi(s) parmi les pigments minéraux, mixtes minéraux-organiques ou organiques.
- [0231] Dans une variante de l'invention, le ou les pigments selon l'invention sont des pigments organiques. Dans une autre variante de l'invention, le ou les pigments selon l'invention sont des pigments minéraux.
- [0232] La composition A et/ou la composition B selon l'invention peut (peuvent) comprendre un ou plusieurs colorant(s) direct(s).
- [0233] Par « *colorant direct* », on entend des colorants naturels et/ou de synthèse, différents des colorants d'oxydation. Il s'agit de colorants qui vont diffuser superficiellement sur la fibre.
- [0234] Ils peuvent être ioniques ou non ioniques, de préférence anioniques, cationiques ou non ioniques.
- [0235] Des exemples de colorants directs appropriés qui peuvent être mentionnés comprennent les colorants directs azo ; les colorants (poly)méthine tels que les cyanines, les hémicyanines et les styryles ; les colorants carbonyle ; les colorants azine ; les colorants nitro(hétéro)aryle ; les colorants tri(hétéro)arylméthane ; les colorants porphyrine ; les colorants phtalocyanine et les colorants directs naturels, seuls ou sous forme de mélanges.
- [0236] Les colorants directs sont de préférence des colorants directs cationiques. On peut mentionner les colorants cationiques hydrazono des formules (III) et (IV), les colorants cationiques azo (V) et (VI) ci-dessous :



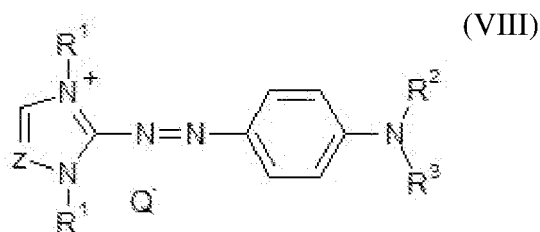
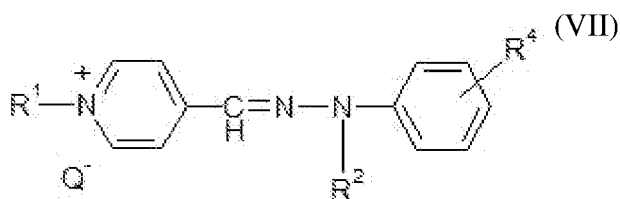


formules (III) à (VI) dans lesquelles :

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

[0237] Particulièrement on peut citer les colorants directs à charge cationiques endocycliques azoïques et hydrazono de formule (III) à (VI) tels que définis précédemment. Plus particulièrement, les colorants directs cationiques à charge cationiques endocycliques décrits dans les demandes de brevets WO 95/15144, WO 95/01772 et EP-714954.

[0238] Préférentiellement les colorants directs suivants :



formules (VII) et (VIII) dans lesquelles :

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

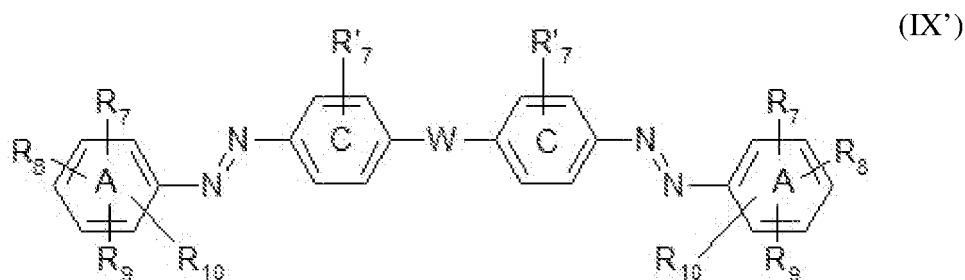
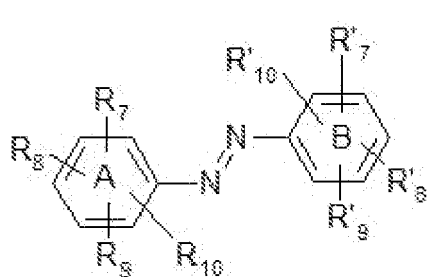
[0239] Particulièrement les colorants de formule (VII) et (VIII) sont choisis parmi le Basic Red 51, Basic Yellow 87 et Basic Orange 31 ou leurs dérivés avec Q' un contre ion anionique tel que défini précédemment, particulièrement halogénure tel que chlorure ou un alkylsulfate tel que méthylsulfate ou mésityle.

[0240] Les colorants directs peuvent être choisis parmi les colorants directs anioniques. Les colorants directs anioniques de l'invention sont des colorants communément appelés colorants directs « acides » pour leur affinité avec les substances alcalines. Par colorants directs anioniques on entend tout colorant direct comportant dans sa structure au moins un substituant CO₂R ou SO₃R avec R désignant un atome d'hydrogène ou un cation provenant d'un métal ou d'une amine, ou un ion ammonium. Les colorants anioniques peuvent être choisis parmi les colorants directs nitrés acides, les colorants azoïques acides, les colorants aziniques acides, les colorants triarylméthaniques acides, les colorants indoaminiques acides, les colorants anthraquinoniques acides, les indigoïdes et les colorants naturels acides.

[0241] A titre de colorants acides selon l'invention on peut citer les colorants de formules (IX), (IX'), (X), (X'), (XI), (XI'), (XII), (XII'), (XIII), (XIV), (XV) et (XVI) suivantes

:

a) les colorants azoïques anioniques diaryle de formule (IX) ou (IX'):



formule (IX) et (IX') dans lesquelles :

- **R₇, R₈, R₉, R₁₀, R'₇, R'₈, R'₉ et R'₁₀**, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement choisi parmi :
 - alkyle ;
 - alkoxy, alkylthio ;
 - hydroxy, mercapto ;
 - nitro, nitroso ;
 - R°-C(X)-X'-, R°-X'-C(X)-, R°-X'-C(X)-X''- avec R° représentant un atome d'hydrogène, un groupement alkyle ou aryle ; X, X' et X'', identiques ou différents, représentant un atome d'oxygène, de soufre ou NR avec R représentant un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle ;
 - (O)₂S(O)-, M+ avec M+ représentant un atome d'hydrogène ou un contre-ion cationique ;
 - (O)CO--, M+ avec M+ tel que défini précédemment ;
 - R''-S(O)₂-, avec R'' représentant un atome d'hydrogène, un groupement alkyle, un groupement aryle, (di)(alkyl)amino, aryl(alkyl)amino ; préférentiellement un groupement phénylamino ou phényle ;
 - R'''-S(O)₂-X' avec R''' représentant un groupement alkyle, aryle éventuellement substitué, X' tel que défini précédemment ;
 - (di)(alkyl)amino ;
 - aryl(alkyl)amino éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi i) nitro ; ii) nitroso ; iii) (O)₂S(O)-, M+ et iv) alkoxy avec M+ tel que définis

précédemment ;

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

- cycloalkyle ; notamment cyclohexyle,

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

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

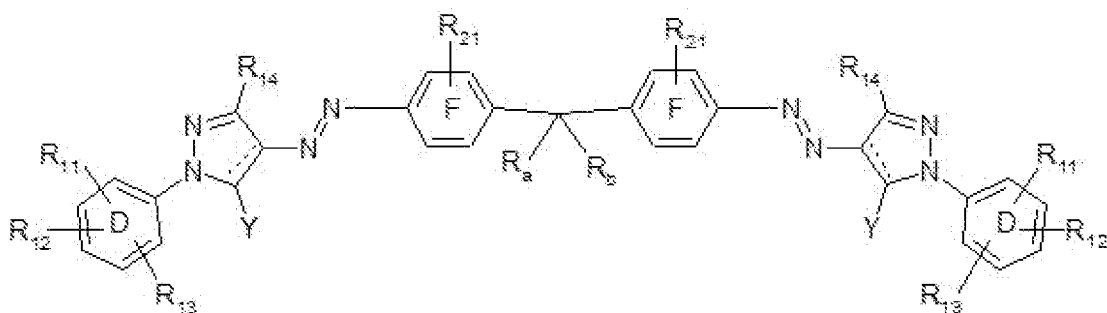
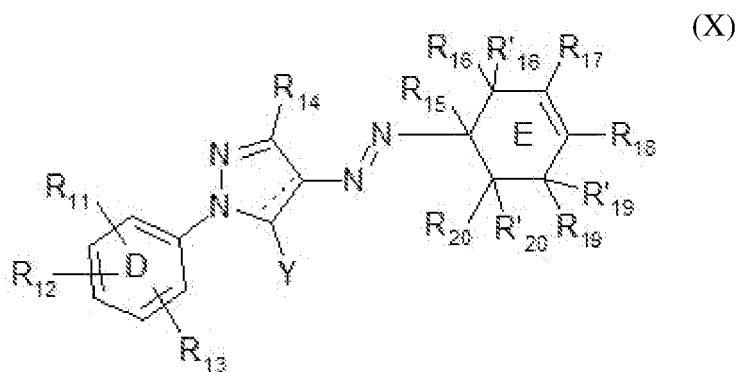
R^o-C(X)-X'- ; viii) R^o-X'-C(X)- ; ix) R^o-X'-C(X)-X''- ; x) Ar-N=N- et xi) aryl(alkyl)amino éventuellement substitué ; avec M⁺, R^o, X, X', X'' et Ar tels que définis précédemment ;

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

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

[0242] A titre d'exemple de colorants de formule (IX) on peut citer : Acid Red 1, Acid Red 4, Acid Red 13, Acid Red 14, Acid Red 18, Acid Red 27, Acid Red 28, Acid Red 32, Acid Red 33, Acid Red 35, Acid Red 37, Acid Red 40, Acid Red 41, Acid Red 42, Acid Red 44, Pigment red 57, Acid Red 68, Acid Red 73, Acid Red 135, Acid Red 138, Acid Red 184, Food Red 1, Food Red 13, Acid Orange 6, Acid Orange 7, Acid Orange 10, Acid Orange 19, Acid Orange 20, Acid Orange 24, Yellow 6, Acid Yellow 9, Acid Yellow 36, Acid Yellow 199, Food Yellow 3; Acid Violet 7, Acid Violet 14, Acid Blue 113, Acid Blue 117, Acid Black 1, Acid Brown 4, Acid Brown 20, Acid Black 26, Acid Black 52, Food Black 1, Food Black 2 ; Food yellow 3 ou sunset yellow; et à titre d'exemple de colorants de formule (IX') on peut citer : Acid Red 111, Acid Red 134, Acid yellow 38.

[0243] b) les colorants azo anioniques pyrazolone de formule (X) et (X') :



(X')

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

- **R₁₁, R₁₂ et R₁₃**, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, d'halogène, un groupement alkyle ou -(O)₂S(O-), M+ avec M+ tel que défini précédemment ;
- **R₁₄** représente un atome d'hydrogène, un groupement alkyle ou un groupement - C(O)O-, M+ avec M+ tel que défini précédemment ;
- **R₁₅** représente un atome d'hydrogène ;
- **R₁₆** représente un groupement oxo auquel cas R'₁₆ est absent, ou alors R₁₅ avec R₁₆ forment ensemble une double liaison ;
- **R₁₇ et R₁₈**, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, ou un groupement choisi parmi :
 - (O)₂S(O-)-, M+ avec M+ tel que défini précédemment ;
 - Ar-O-S(O)₂- avec Ar représentant un groupement aryle éventuellement substitué ; préférentiellement un phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements alkyle ;
- **R₁₉ et R₂₀**, forment ensemble soit une double liaison, soit un groupement benzo D', éventuellement substitué ;
- **R'₁₆, R'₁₉ et R'₂₀**, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle, ou hydroxy ;
- **R₂₁** représente un atome d'hydrogène, un groupement alkyle, ou alkoxy ;
- **R_a et R_b** identiques ou différents, sont tels que définis précédemment, préféren-

tiellement Ra représente un atome d'hydrogène et Rb représente un groupement aryle ;

- Y représente soit un groupement hydroxy soit un groupement oxo ;

- ~ ~ ~ ~ représente une simple liaison lorsque Y est groupement oxo ; et représente

une double liaison lorsque Y représente un groupement hydroxy ;

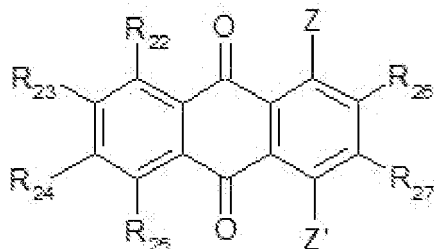
étant entendu que les formules (X) et (X') comprennent au moins un radical sulfonate

(O)₂S(O⁻)-, M⁺ ou un radical carboxylate -C(O)O⁻, M⁺ sur un des cycles D ou E ; préférentiellement sulfonate de sodium;

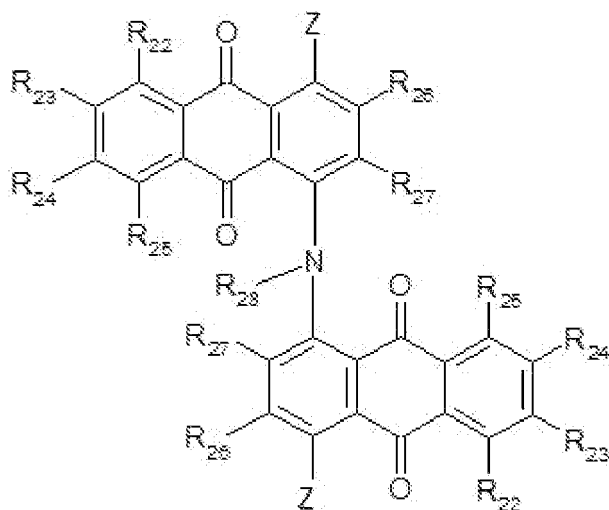
[0244] A titre d'exemple de colorants de formule (X) on peut citer : Acid Red 195, Acid Yellow 23, Acid Yellow 27, Acid Yellow 76, et à titre d'exemple de colorants de formule (X') on peut citer : Acid Yellow 17 ;

[0245] c) les colorants anthraquinones de formule (XI) et (XI') :

(XI)



(XI')



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

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

- alkyle ;

- hydroxy, mercapto ;

- alkoxy, alkylthio ;

- aryloxy ou arylthio éventuellement substitué, préférentiellement substitué par un ou

plusieurs groupements choisis parmi alkyle et $(O)_2S(O^-)$ -, M^+ avec M^+ tel que défini précédemment ;

- aryl(alkyl)amino éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi alkyle et $(O)_2S(O^-)$ -, M^+ avec M^+ tel que défini précédemment ;

- (di)(alkyl)amino ;

- (di)(hydroxyalkyl)amino

- $(O)_2S(O^-)$ -, M^+ avec M^+ tel que défini précédemment ;

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

- alkyle ;

- polyhydroxyalkyle tel que l'hydroxyéthyle ;

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

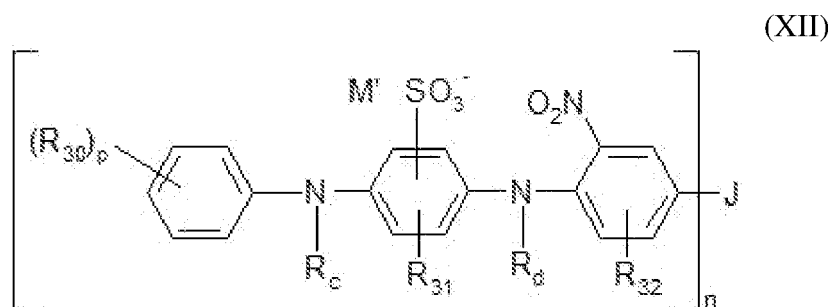
- cycloalkyle ; notamment cyclohexyle ;

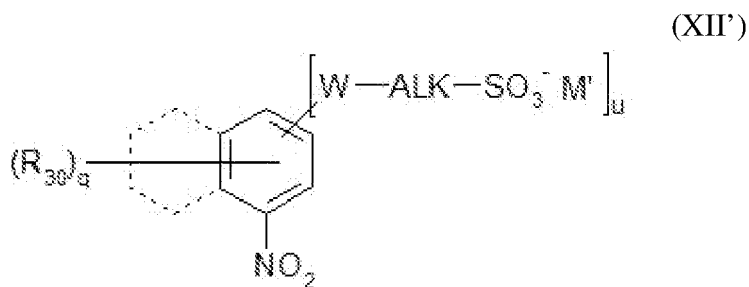
- **Z**, représente un groupement choisi parmi hydroxy et $NR'_{28}R'_{29}$ avec **R'**₂₈ et **R'**₂₉, identiques ou différents, représentent les même atomes ou groupements que **R**₂₈ et **R**₂₉ tels que définis précédemment ;

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

[0246] A titre d'exemple de colorants de formule (XI) on peut citer : Acid Blue 25, Acid Blue 43, Acid Blue 62, Acid Blue 78, Acid Blue 129, Acid Blue 138, Acid Blue 140, Acid Blue 251, Acid Green 25, Acid Green 41, Acid Violet 42, Acid Violet 43, Mordant Red 3 ; EXT violet N° 2; et à titre d'exemple de colorants de formule (XI') on peut citer : Acid Black 48 ;

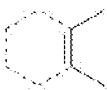
[0247] d) les colorants nitrés de formule (XII), (XII') :





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

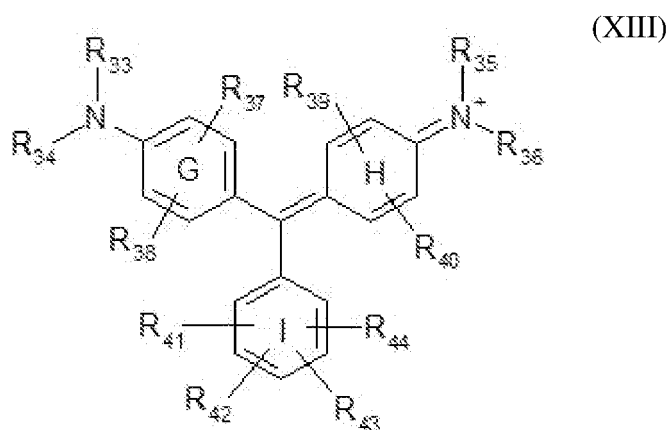
- **R₃₀**, **R₃₁** et **R₃₂**, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, d'halogène, ou un groupement choisi parmi :
 - alkyle ;
 - alkoxy éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy, alkylthio éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy ;
 - hydroxy, mercapto ;
 - nitro, nitroso ;
 - polyhalogénoalkyle ;
 - R°-C(X)-X'-, R°-X'-C(X)-, R°-X'-C(X)-X''- avec R° ; X, X' et X'' tels que définis précédemment ;
 - (O)₂S(O)-, M+ avec M+ tel que défini précédemment ;
 - (O)CO-, M+ avec M+ tel que défini précédemment ;
 - (di)(alkyl)amino ;
 - (di)(hydroxyalkyl)amino ;
 - hétérocycloalkyle tel que pipéridino, pipérazino ou morpholino ; particulièrement **R₃₀**, **R₃₁** et **R₃₂** représentent un atome d'hydrogène ;
- **Rc** et **Rd**, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle ;
- **W** est tel que défini précédemment ; **W** représente particulièrement un groupement -NH- ;
- **ALK** représente un groupement alkylène divalent linéaire ou ramifié, en C₁-C₆ ; particulièrement **ALK** représente un groupement -CH₂-CH₂- ;
- **n** vaut 1 ou 2 ;
- **p** représente un entier compris inclusivement entre 1 et 5 ;
- **q** représente un entier compris inclusivement entre 1 et 4 ;
- **u** vaut 0 ou 1 ;
- lorsque **n** vaut 1, **J** représente un groupement nitro, ou nitroso ; particulièrement nitro
- lorsque **n** vaut 2, **J** représente un atome d'oxygène, de soufre, ou un radical divalent -S(O)_m- avec **m** représentant un entier 1 ou 2 ; préférentiellement **J** représente un radical -SO₂- ;

- **M'** représente un atome d'hydrogène ou un contre-ion cationique ;
-  présent ou absent représente un groupement benzo éventuellement

substitué par un ou plusieurs groupement R_{30} tel que défini précédemment étant entendu que les formules (XII) et (XII') comprennent au moins un radical sulfonate $(O)2S(O)-$, $M+$ ou un radical carboxylate $-C(O)O-$, $M+$; préférentiellement sulfonate de sodium.

[0248] A titre d'exemple de colorants de formule (XII) on peut citer : Acid Brown 13 ; Acid Orange 3 ; à titre d'exemple de colorants de formule (XII') on peut citer : Acid Yellow 1, Sel de sodium de l'acide 2,4-dinitro-1-naphtol-7-sulfonique, Acide 2-pipéridino 5-nitro benzène sulfonique, Acide 2(4'-N,N(2"-hydroxyéthyl)amino-2'-nitro)aniline éthane sulfonique, Acide 4- β -hydroxyéthylamino-3-nitrobenzène sulfonique; EXT D&C yellow 7 ;

[0249] e) les colorants triarylméthane de formule (XIII):



formule (XIII) dans laquelle :

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

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

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

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

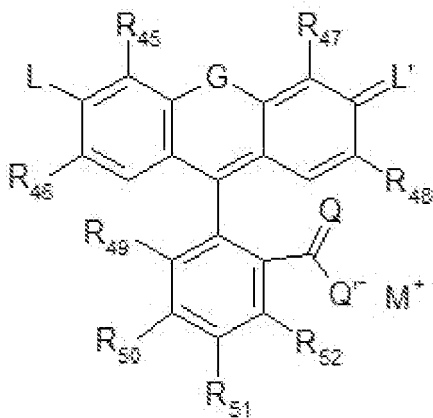
particulièrement R_{37} à R_{40} représentent un atome d'hydrogène, et R_{41} à R_{44} , identiques ou différents représentent un groupement hydroxy ou $(O)_2S(O)-$, $M+$; et lorsque R_{43} avec R_{44} forment ensemble un groupement benzo, il est substitué préférentiellement par un groupement $(O)_2S(O)-$;

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

[0250] A titre d'exemple de colorants de formule (XIII) on peut citer : Acid Blue 1 ; Acid Blue 3 ; Acid Blue 7, Acid Blue 9 ; Acid Violet 49 ; Acid green 3 ; Acid green 5 ; Acid Green 50 ;

[0251] f) les colorants dérivés du xanthène de formule (XIV):

(XIV)



formule (XIV) dans laquelle :

- **R_{45} , R_{46} , R_{47} et R_{48}** , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un atome d'halogène ;
- **R_{49} , R_{50} , R_{51} et R_{52}** , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, d'halogène, ou un groupement choisi parmi :

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

particulièrement R_{53} , R_{54} , R_{55} et R_{48} représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène ;

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

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

- **L'** représente un atome d'oxygène, de soufre ou un groupement ammonium :

$N+RfRg$, avec **Rf** et **Rg**, identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène, un groupement alkyle, aryle éventuellement substitué ; **L'** représente particulièrement un atome d'oxygène ou un groupement phénylamino éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements alkyle ou $(O)_mS(O)-$, $M+$ avec m et $M+$ tels que défini précédemment ;

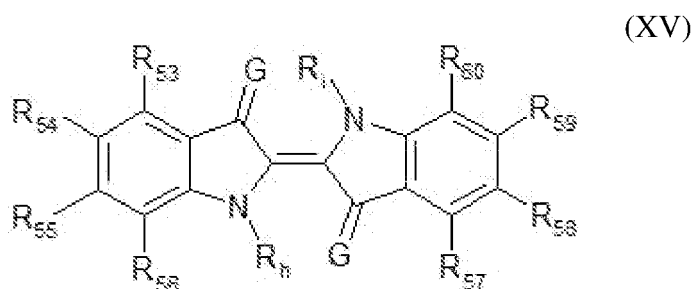
- **Q et Q'**, identiques ou différents, représentent un atome d'oxygène ou de soufre ; particulièrement **Q et Q'** représentent un atome d'oxygène ;

- **M+** est tel que défini précédemment ;

[0252] A titre d'exemple de colorants de formule (XIV) on peut citer : Acid Yellow 73 ;

Acid Red 51 ; Acid Red 52, Acid Red 87 ; Acid Red 92 ; Acid Red 95 ; Acid Violet 9 ;

[0253] g) les colorants dérivés d'indole de formule (XV):



- **R₅₃, R₅₄, R₅₅, R₅₆, R₅₇, R₅₈, R₅₉ et R₆₀**, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement choisi parmi :

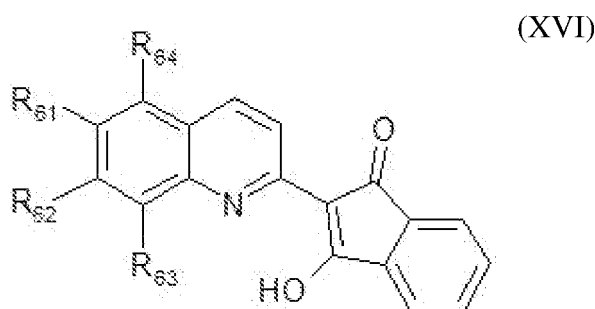
- alkyle ;
- alkoxy, alkylthio ;
- hydroxy, mercapto ;
- nitro, nitroso ;

- $R^{\circ}-C(X)-X'$ -, $R^{\circ}-X'-C(X)-$, $R^{\circ}-X'-C(X)-X''$ - avec R° représentant un atome d'hydrogène, un groupement alkyle ou aryle ; X , X' et X'' , identiques ou différents, représentant un atome d'oxygène, de soufre ou NR avec R représentant un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle ;
- $(O)_2S(O)-$ -, M+ avec M+ représentant un atome d'hydrogène ou un contre-ion cationique ;
- $(O)CO-$ -, M+ avec M+ tel que défini précédemment ;
- **G** représente un atome d'oxygène, de soufre ou un groupement NRe avec **Re** tel que défini précédemment ; particulièrement G représente un atome d'oxygène ;
- **Ri** et **Rh**, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle ;

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

[0254] A titre d'exemple de colorants de formule (XV) on peut citer : Acid Blue 74.

[0255] h) les colorants dérivés de quinoléine de formule (XVI)



- **R₆₁** représente un atome d'hydrogène, d'halogène ou un groupement alkyle ;
- **R₆₂, R₆₃, et R₆₄**, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement $(O)_2S(O)-$ -, M+ avec M+ représentant un atome d'hydrogène ou un contre-ion cationique ;

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

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

[0256] A titre d'exemple de colorants de formule (XVI) on peut citer : Acid Yellow 2, Acid Yellow 3 et Acid Yellow 5.

[0257] Parmi les colorants directs naturels utilisables selon l'invention, on peut citer la lawsone, la juglone, l'alizarine, la purpurine, l'acide carminique, l'acide kermésique, la purpurogalline, le protocatéchaldéhyde, l'indigo, l'isatine, la curcumine, la spinulosine, l'apigénidine, les orcéines. On peut également utiliser les extraits ou décoctions

contenant ces colorants naturels et notamment les cataplasmes ou extraits à base de henné.

- [0258] De préférence, les colorants directs sont choisis parmi les colorants directs anioniques.
- [0259] Le ou les agents colorants peuvent être présents en une quantité totale allant de 0,001 à 20%, de préférence de 0,005% à 15% en poids, mieux de 0,005 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition A et/ou de la composition B.
- [0260] Les pigments, peuvent être présents en une quantité totale allant de 0,05 à 20 % en poids, de préférence de 0,1 à 15 % en poids, mieux de 0,5 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition A et/ou de la composition B.
- [0261] Le ou les colorants directs peuvent être présents en une quantité totale allant de 0,001 à 10 % en poids du poids total de la composition, de préférence de 0,005 à 5 % en poids du poids total de la composition A et/ou de la composition B.

Solvant :

- [0262] La composition A et/ou la composition B selon l'invention peut comprendre de l'eau. De préférence, l'eau est présente en une teneur allant de 0,1 % à 95 % en poids, plus préférentiellement de 1% à 90% en poids, mieux de 10 à 85% en poids par rapport au poids total de la composition A et/ou la composition B.
- [0263] Lorsque la composition A et/ou la composition B selon l'invention comprend (comprennent) de l'eau, le pH de la composition A et/ou la composition B est de préférence alcalin.
- [0264] Dans le but d'ajuster le pH, la composition A et/ou la composition B peut comprendre un agent alcalin.
- [0265] De préférence, la composition A et/ou la composition B selon l'invention comprend un agent alcalin.
- [0266] Le pH des compositions est mesuré à température ambiante.
- [0267] En tant qu'agent alcalin, on peut citer l'ammoniaque, les alcanolamines, et/ou les acides aminés basiques.
- [0268] De préférence, la ou les alcanolamines sont choisies parmi la monoéthanolamine, la
- [0269] triéthanolamine, la monoisopropanolamine, la diisopropanolamine, la N-diméthylaminoéthanolamine, le 2-amino-2-méthyl-1-propanol, la triisopropanolamine, le 2-amino-2-méthyl-1,3-propanediol, le 3-amino-1,2-propanediol, le 3-diméthylamino-1,2-propanediol, le trishydroxyméthylaminométhane. Plus préférentiellement, la ou les alcanolamines sont choisies parmi la monoéthanolamine et/ou le 2-amino-2-méthyl-1-propanol.
- [0270] Par « *acide aminé* », on entend au sens de l'invention des composés organiques possédant deux groupes fonctionnels : à la fois un groupe carboxyle –COOH ou carboxylate et un groupe amine –NH₂, le groupe amine pouvant optionnellement être

méthylé, c'est-à-dire sous la forme $-NR_2$ ou $N+R_3$, où au moins un $R=CH_3$.

[0271] De préférence, la ou les acides aminés sont choisis parmi les acides aminocarboxyliques tels que l'acide alpha-aminocarboxylique.

[0272] Par « *acide aminé basique* », on entend les acides aminés ayant un point isoélectrique supérieure à 7.

[0273] De préférence, le ou les acides aminés basiques sont choisis parmi l'arginine, la lysine, l'ornithine et/ou l'histidine, plus préférentiellement l'arginine et/ou la lysine.

[0274] Selon un mode de réalisation particulier, la composition A peut comprendre un agent alcalin inorganique, de préférence choisi parmi l'hydroxyde d'ammonium, l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium, l'hydroxyde de calcium, l'hydroxyde de baryum, le sodium phosphate, le potassium phosphate, le sodium silicate, sodium métasilicate, potassium silicate, sodium carbonate et/ou potassium carbonate.

[0275] De préférence, la composition A et/ou la composition B comprend (comprennent) un agent alcalin choisi parmi l'ammoniaque, monoéthanolamine, le 2-amino-2-méthyl-1-propanol, l'arginine et/ou la lysine.

[0276] La composition A et/ou la composition B peut (peuvent) également comprendre des agents acidifiants pour ajuster le pH.

[0277] De préférence, les agents acidifiants sont choisis parmi l'acide citrique, l'acide lactique, l'acide acétique et/ou des acides minéraux tels que l'acide hydrochlorique, l'acide sulfurique, et l'acide phosphorique.

Additifs :

[0278] La composition A et/ou la composition B peut (peuvent) également contenir tout adjuvant ou additif habituellement utilisé.

[0279] Parmi les additifs susceptibles d'être contenus dans la composition, on peut citer les agents réducteurs, des agents épaississants différents des polymères précédemment décrits, des adoucissants, des agents anti-mousse, des agents hydratants, des filtres UV, des peptisants, des dispersants, des parfums, des tensio-actifs anioniques, cationiques, non ioniques ou amphotères, des protéines, des vitamines, des conservateurs, des cires et leurs mélanges.

[0280] La composition A et/ou la composition B peut (peuvent) se présenter notamment sous forme de suspension, de dispersion, de gel, d'émulsion, notamment émulsion huile-dans-eau (H/E) ou eau-dans-huile (E/H), ou multiple (E/H/E ou polyol/H/E ou H/E/H), sous forme de crème, de mousse, de stick, de dispersion de vésicules notamment de lipides ioniques ou non, de lotion biphasé ou multiphasé, d'un liquide anhydre ou d'un gel anhydre.

[0281] Selon un mode de réalisation particulier, la composition A selon l'invention est un liquide anhydre ou un gel anhydre.

[0282] Selon un mode de réalisation particulier, la composition B selon l'invention est une

dispersion.

- [0283] L'homme du métier pourra choisir la forme galénique appropriée, ainsi que sa méthode de préparation, sur la base de ses connaissances générales, en tenant compte d'une part de la nature des constituants utilisés, notamment de leur solubilité dans le support, et d'autre part de l'application envisagée pour la composition A et/ou la composition B.

Composition C

Composé métallique :

- [0284] La composition C selon l'invention comprend au moins un composé métallique.
- [0285] Par « *composé métallique* », on entend au sens de l'invention un composé comprenant au moins un atome choisi parmi les métaux.
- [0286] De préférence, la composition C comprend au moins un composé métallique, le ou les métal(aux) étant choisi(s) parmi les métaux de transition, les métaux du groupe de la famille des lanthanides, l'aluminium, le bore, l'étain, le bismuth, les métaux alcalins et alcalino-terreux tel que le magnésium, et leurs mélanges.
- [0287] De préférence, le ou les composé(s) métallique(s), comprend (comprennent) au moins un métal choisi parmi le titane, l'étain, l'aluminium, le zirconium, et leurs mélanges, mieux le titane, l'aluminium et leurs mélanges.
- [0288] Plus préférentiellement, la composition C comprend au moins un composé métallique, le ou les métal(aux) étant choisi(s) parmi le titane, l'étain, l'aluminium, le zirconium, et leurs mélanges, mieux le titane, l'aluminium et leurs mélanges.
- [0289] Le ou les composé(s) métallique(s) sont différents des agents colorants tels que décrit ci-dessus.
- [0290] De préférence, le ou les composé(s) métallique(s) sont choisis parmi les composés organométalliques.
- [0291] Le ou les composé(s) organométallique(s) est (sont) de préférence choisi(s) parmi les alcoxydes métalliques de formules (XVIIa), (XVIIb), (XVIIc) et (XVIId) suivantes et leurs mélanges :
- $M-(OR)_n$ (XVIIa)
- $R-M (OR)_{n-1}$ (XVIIb)
- $(R_1O)_{n-1}-M-R''-M'-(OR)_n$ (XVIIc)
- $RR'-M-(OR)_n$ (XVIId)
- dans lesquelles :
- **M** et **M'** , indépendamment l'une de l'autre, représentent un atome choisi parmi les métaux de transition, les métaux du groupe des lanthanides du tableau périodique, l'aluminium, le bore, l'étain, le bismuth, les métaux alcalins et alcalino-terreux tel que le magnésium, de préférence le titane ou l'aluminium,

- **n** représente la valence du métal, et
- **R₁**, 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, éventuellement interrompu par 1 à 20 hétéroatomes choisis parmi O, N, S et/ou P,
- **R** et **R'**, indépendamment l'un de l'autre, 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;
- **R''** représente -O-, -NR₂-, -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/ou P, avec **R₂** 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.

[0292] Plus préférentiellement, le ou les composé(s) organométallique(s) est (sont) choisi(s) parmi les alcoxydes métalliques de formules (XVIIa), dans laquelle :

- **M** représente un atome choisi parmi les métaux de transition, les métaux du groupe des lanthanides du tableau périodique, l'aluminium, le bore, l'étain, le bismuth, les métaux alcalins et alcalino-terreux tel que le magnésium,, de préférence le titane ou l'aluminium ;
- **n** représente la valence de l'atome ;
- **R₁**, identiques ou différents, représentent un groupe hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé, ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone.

[0293] Encore plus préférentiellement, le ou les composé(s) organométallique(s) est (sont) choisi(s) parmi les alcoxydes métalliques de formules (XVIIa), dans laquelle :

- **M** représente un atome choisi parmi le titane, l'étain, le bismuth, l'aluminium, le zirconium, de préférence le titane ou l'aluminium;
- **n** représente la valence de l'atome ;
- **R₁** représente un groupe méthyl, éthyl, 2-ethylhexyl, propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl ou t-butyl.

[0294] Selon un mode de réalisation préférée, le ou les composé(s) organométallique(s) est (sont) choisi(s) parmi les tetraalcoxytitane de formule suivante (XVIII) :



dans laquelle :

- **R₃** et **R₄** représentent, indépendamment l'un de l'autre, un radical alkyle linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone,

et

- y est un nombre entier allant de 3 à 4.

- [0295] Comme composé métallique utilisable dans la présente invention, on peut citer les composés organométalliques à base d'aluminium et notamment l'aluminium di-s-butoxide ethyleacetoacetate, les composés organométalliques à base d'étain et notamment le bis(2-ethylhexanoate) d'étain, le bis(neodecanoate) d'étain, le di-n-butylbis(2,4-pentanedionate) d'étain, le di-n-butylldiacetoxy étain, le dimethyldineodecanoate d'étain, le dimethylhydroxy(oelate) d'étain, le dioctylauryl d'étain, le dioctyldilauryl étain, l'oléate d'étain II et leurs mélanges, les composés organométalliques à base de zirconium et notamment le zirconium ethoxyde, le zirconium propoxyde, le zirconium isopropoxyde, le zirconium butoxyde, le zirconium tert-butoxyde, les composés organométalliques à base de titane et notamment le titanium ethoxyde, le titanium propoxyde, le titanium isopropoxyde, le titanium butoxyde, le titanium tert-butoxyde, le titanium 2-ethylhexyloxyde, et leurs mélanges.
- [0296] De préférence, le composé métallique est le titanium butoxyde.
- [0297] Le titanium butoxyde peut par exemple être acheté auprès de la société SHIN ETSU sous la dénomination D-25.
- [0298] Selon un mode de réalisation, le composé métallique est un sel métallique.
- [0299] Selon un mode de réalisation préféré, le ou les sel(s) métallique(s) sont choisis parmi les sels de métaux de transition, les sels de métaux alcalins, les sels de métaux alcalino-terreux tels que les sels de magnésium, les sels d'aluminium, les sels de bore, les sels d'étain, leurs hydrates et leurs mélanges, plus préférentiellement les sels de titane, les sels d'aluminium, leurs hydrates et leurs mélanges.
- [0300] Par « *sel métallique* », on entend au sens de la présente invention un sel issu notamment de l'action d'au moins un acide sur un métal.
- [0301] Le ou les sel(s) métallique(s) peuvent être sous forme d'hydrates.
- [0302] Le ou les sel(s) de métallique(s) peuvent être organiques ou inorganiques.
- [0303] Par "*sel métallique organique*", on entend un sel issu notamment de l'action d'un acide organique sur un métal.
- [0304] Par "*sel métallique inorganique*", on entend un sel issu notamment de l'action d'un acide inorganique sur un métal.
- [0305] Par "*acide inorganique*", on entend un acide qui ne comporte pas d'atomes de carbone hormis l'acide carbonique.
- [0306] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le ou les sel(s) métallique(s) inorganique(s) 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.
- [0307] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le ou les sel(s) métallique(s)

inorganique(s) sont choisis parmi le sulfate d'aluminium, le chlorure d'aluminium hydraté ou non hydraté et leurs mélanges.

[0308] De préférence, le ou les sel(s) métallique(s) sont organiques, plus préférentiellement choisis parmi les citrates, les lactates, les glycolates, les gluconates, les acétates, les propionates, les fumarates, les oxalates, les glycines, les tartrates, les benzoates, leurs hydrates et leurs mélanges.

[0309] Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, le ou les sel(s) métalliques sont choisis parmi le citrate de titane, l'acétate d'aluminium, le lactate d'aluminium, le citrate d'aluminium hydraté ou non hydraté, le glycinate d'aluminium, le benzoate d'aluminium et leurs mélanges.

[0310] Le ou les composés métalliques peut (peuvent) être présent(s) en une quantité totale allant de 0,01% à 10% en poids, de préférence de 0,05% à 5% en poids, plus préférentiellement de 0,1% à 3% en poids par rapport au poids total de la composition C.

Solvants organiques :

[0311] La composition C selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs solvants organiques.

[0312] A titre de solvant organique, on peut par exemple mentionner les alcanes ayant de 8 à 16 atomes de carbone, et notamment les alcanes ramifiés en C₈ à C₁₆ comme les isoalcanes en C₈ à C₁₆ d'origine pétrolière (appelées aussi isoparaffines) comme l'isododécane (encore appelé 2,2,4,4,6-pentaméthylheptane), l'isodécane ou l'isohexadécane.

[0313] On peut également citer les silicones cycliques.

[0314] De préférence, la silicone cyclique est choisie parmi les polydialkylsiloxanes, notamment les polydiméthylsiloxanes (PDMS), et les polysiloxanes organo-modifiés comportant au moins un groupement fonctionnel choisi parmi les groupements aryle et les groupements alcoxy.

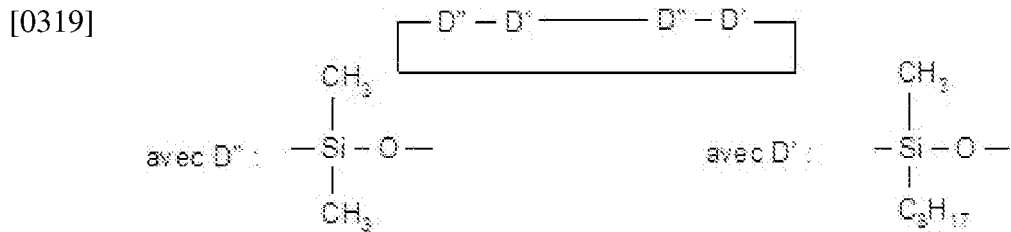
[0315] Les organopolysiloxanes sont définis plus en détail dans l'ouvrage de Walter NOLL "Chemistry and Technology of Silicones" (1968), Academie Press. Elles peuvent être volatiles ou non volatiles.

[0316] De préférence, les silicones cycliques sont volatiles.

[0317] Lorsqu'elles sont volatiles, les silicones cycliques peuvent être plus particulièrement choisies parmi celles possédant un point d'ébullition compris entre 60°C et 260°C, et plus particulièrement encore parmi les polydialkylsiloxanes cycliques comportant de 3 à 7, de préférence de 4 à 5 atomes de silicium. Il s'agit, par exemple, de l'octaméthylcyclotétrasiloxane commercialisé notamment sous le nom de VOLATILE SILICONE® 7207 par UNION CARBIDE ou SILBIONE® 70045 V2 par RHODIA, le décaméthylcyclopentasiloxane commercialisé sous le nom de VOLATILE SILICONE® 7158 par UNION CARBIDE, et SILBIONE® 70045 V5 par RHODIA,

ainsi que leurs mélanges.

- [0318] On peut également citer les cyclocopolymères du type diméthylsiloxanes/méthylalkylsiloxane, tel que la SILICONE VOLATILE® FZ 3109 commercialisée par la société UNION CARBIDE, de formule :



- [0320] On peut également citer les mélanges de polydialkylsiloxanes cycliques avec des composés organiques dérivés du silicium, tels que le mélange d'octaméthylcyclotétrasiloxane et de tétratriméthylsilylpentaérythritol (50/50) et le mélange d'octaméthylcyclotétrasiloxane et d'oxy-1,1'-(hexa-2,2,2',2',3,3'-triméthylsilyloxy) bis-néopentane.
- [0321] Avantagusement, les silicones cycliques sont choisies parmi les polydialkylsiloxanes cycliques comportant de 3 à 7, de préférence de 4 à 5 atomes de silicium telles que mentionnées ci-avant.
- [0322] De préférence, le ou les solvants organiques sont choisis parmi les alcanes ramifiés en C_8 à C_{16} , les silicones cycliques et leurs mélanges, plus particulièrement parmi les polydialkylsiloxanes cycliques comportant de 3 à 7 atomes de silicium, mieux de 4 à 5 atomes de silicium.
- [0323] Les solvants organiques peuvent être présents en une quantité totale allant de 40 à 99,8 % en poids par rapport au poids total de la composition C, de préférence de 50 à 99,5% en poids par rapport au poids total de la composition C.
- [0324] La composition C peut comprendre une silicone aminée telle que décrite précédemment.

Procédé de traitement des fibres kératiniques

- [0325] La présente invention a pour objet un procédé de coloration des fibres kératiniques telles que les cheveux, comprenant:
- i) une étape d'application sur les fibres kératiniques d'au moins une composition C comprenant au moins un composé métallique tel que décrit précédemment,
 - ii) une étape d'application sur les fibres kératiniques d'au moins une composition A comprenant :
 - au moins un alcoxysilane choisi parmi les composés de formule (I) ou de formule (I') tels que décrits précédemment, leurs oligomères et/ou leurs mélanges, et
 - au moins un alcoxysilane de formule (II) tel que décrit précédemment, ses oligomères et/ou leurs mélanges, et

iii) une étape d'application sur les fibres kératiniques d'au moins une composition B comprenant :

- au moins un polymère filmogène tel que décrit précédemment,

la composition A et/ou la composition B comprenant au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges ;

étant entendu que les étapes i), ii) et iii) sont réalisées successivement i), puis ii), puis iii) ou alors ii), puis i), puis iii) ou alors ii), puis iii) puis i).

[0326] De préférence, la composition A, la composition B et/ou la composition C selon l'invention sont des compositions de coloration des fibres kératiniques, telles que les cheveux.

[0327] La composition A, la composition B et la composition C sont appliquées séquentiellement.

[0328] Selon un mode de réalisation préféré, la composition C est tout d'abord appliquée sur les fibres kératiniques suivie de la composition A dans un second temps suivi de la composition B dans un troisième temps, c'est-à-dire i), puis ii), puis iii).

[0329] Selon un autre mode de réalisation préféré, la composition A est tout d'abord appliquée sur les fibres kératiniques suivie de la composition C dans un second temps suivi de la composition B dans un troisième temps, c'est-à-dire ii), puis i), puis iii).

[0330] Selon un mode de réalisation préférée, le procédé de coloration des fibres kératiniques telles que les cheveux comprend :

i) l'application sur les fibres kératiniques de la composition C comprenant au moins un composé métallique tel que décrit précédemment,

ii) optionnellement un temps de pose de 10 secondes à 20 minutes, notamment de 20 secondes à 10 minutes, de préférence de 30 secondes à 5 minutes de la composition C sur lesdites fibres,

iii) optionnellement une étape de lavage, de rinçage, d'essorage ou de séchage desdites fibres,

iv) l'application sur lesdites fibres kératiniques de la composition A selon l'invention comprenant :

- au moins un alcoxysilane choisi parmi les composés de formule (I) ou de formule (I') tels que décrits précédemment, leurs oligomères et/ou leurs mélanges,

- au moins un alcoxysilane de formule (II) tel que décrit précédemment, ses oligomères et/ou leurs mélanges, et

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

v) optionnellement un temps de pose de 10 secondes à 20 minutes, notamment de 20 secondes à 10 minutes, de préférence de 30 secondes à 5 minutes de la composition A sur lesdites fibres,

vi) optionnellement une étape de lavage, de rinçage, d'essorage ou de séchage desdites fibres,

vii) l'application sur lesdites fibres kératiniques de la composition B selon l'invention comprenant :

- au moins un polymère filmogène tel que décrit précédemment, et

viii) optionnellement un temps de pose de 10 secondes à 20 minutes, notamment de 20 secondes à 10 minutes, de préférence de 30 secondes à 5 minutes de la composition B selon l'invention sur lesdites fibres,

ix) optionnellement une étape de lavage, de rinçage, d'essorage et

x) optionnellement une étape de séchage et/ou de chauffage des fibres kératiniques par exemple à une température supérieure ou égale à 30°C.

[0331] Selon un autre mode de réalisation préférée, le procédé de coloration des fibres kératiniques telles que les cheveux comprend :

i) l'application sur les fibres kératiniques de la composition C comprenant au moins un composé métallique tel que décrit précédemment,

ii) optionnellement un temps de pose de 10 secondes à 20 minutes, notamment de 20 secondes à 10 minutes, de préférence de 30 secondes à 5 minutes de la composition C sur lesdites fibres,

iii) optionnellement une étape de lavage, de rinçage, d'essorage ou de séchage desdites fibres,

iv) l'application sur lesdites fibres kératiniques de la composition A selon l'invention comprenant :

- au moins un alcoxysilane choisi parmi les composés de formule (I) ou de formule (I') tels que décrits précédemment, leurs oligomères et/ou leurs mélanges, et

- au moins un alcoxysilane de formule (II) tel que décrit précédemment, ses oligomères et/ou leurs mélanges,

v) optionnellement un temps de pose de 10 secondes à 20 minutes, notamment de 20 secondes à 10 minutes, de préférence de 30 secondes à 5 minutes de la composition A sur lesdites fibres,

vi) optionnellement une étape de lavage, de rinçage, d'essorage ou de séchage desdites fibres,

vii) l'application sur lesdites fibres kératiniques de la composition B selon l'invention comprenant :

- au moins un polymère filmogène tel que décrit précédemment, et

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

viii) optionnellement un temps de pose de 10 secondes à 20 minutes, notamment de 20 secondes à 10 minutes, de préférence de 30 secondes à 5 minutes de la composition

B selon l'invention sur lesdites fibres,

ix) optionnellement une étape de lavage, de rinçage, d'essorage et

x) optionnellement une étape de séchage et/ou de chauffage des fibres kératiniques par exemple à une température supérieure ou égale à 30°C.

[0332] Selon un autre mode de réalisation préférée, le procédé de coloration des fibres kératiniques telles que les cheveux comprend :

i) l'application sur lesdites fibres kératiniques de la composition A selon l'invention comprenant :

- au moins un alcoxysilane choisi parmi les composés de formule (I) ou de formule (I') tels que décrits précédemment, leurs oligomères et/ou leurs mélanges,

- au moins un alcoxysilane de formule (II) tel que décrit précédemment, ses oligomères et/ou leurs mélanges, et

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

ii) optionnellement un temps de pose de 10 secondes à 20 minutes, notamment de 20 secondes à 10 minutes, de préférence de 30 secondes à 5 minutes de la composition A sur lesdites fibres,

iii) optionnellement une étape de lavage, de rinçage, d'essorage ou de séchage desdites fibres,

iv) l'application sur les fibres kératiniques de la composition C comprenant au moins un composé métallique tel que décrit précédemment,

v) optionnellement un temps de pose de 10 secondes à 20 minutes, notamment de 20 secondes à 10 minutes, de préférence de 30 secondes à 5 minutes de la composition C sur lesdites fibres,

vi) optionnellement une étape de lavage, de rinçage, d'essorage ou de séchage desdites fibres,

vii) l'application de la composition B selon l'invention comprenant :

- au moins un polymère filmogène tel que décrit précédemment,

viii) optionnellement un temps de pose de 10 secondes à 20 minutes, notamment de 20 secondes à 10 minutes, de préférence de 30 secondes à 5 minutes de la composition B selon l'invention sur lesdites fibres,

ix) optionnellement une étape de lavage, de rinçage, d'essorage et

x) optionnellement une étape de séchage et/ou de chauffage des fibres kératiniques par exemple à une température supérieure ou égale à 30°C.

[0333] Selon un autre mode de réalisation préférée, le procédé de coloration des fibres kératiniques telles que les cheveux comprend :

i) l'application sur lesdites fibres kératiniques de la composition A selon l'invention comprenant :

- au moins un alcoxysilane choisi parmi les composés de formule (I) ou de formule (I') tels que décrits précédemment, leurs oligomères et/ou leurs mélanges, et
- au moins un alcoxysilane de formule (II) tel que décrit précédemment, ses oligomères et/ou leurs mélanges,
- ii) optionnellement un temps de pose de 10 secondes à 20 minutes, notamment de 20 secondes à 10 minutes, de préférence de 30 secondes à 5 minutes de la composition A sur lesdites fibres,
- iii) optionnellement une étape de lavage, de rinçage, d'essorage ou de séchage desdites fibres,
- iv) l'application sur les fibres kératiniques de la composition C comprenant au moins un composé métallique tel que décrit précédemment,
- v) optionnellement un temps de pose de 10 secondes à 20 minutes, notamment de 20 secondes à 10 minutes, de préférence de 30 secondes à 5 minutes de la composition C sur lesdites fibres,
- vi) optionnellement une étape de lavage, de rinçage, d'essorage ou de séchage desdites fibres,
- vii) l'application de la composition B selon l'invention comprenant :
 - au moins un polymère filmogène tel que décrit précédemment, et
 - au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges,
- viii) optionnellement un temps de pose de 10 secondes à 20 minutes, notamment de 20 secondes à 10 minutes, de préférence de 30 secondes à 5 minutes de la composition B selon l'invention sur lesdites fibres,
- ix) optionnellement une étape de lavage, de rinçage, d'essorage et
- x) optionnellement une étape de séchage et/ou de chauffage des fibres kératiniques par exemple à une température supérieure ou égale à 30°C.

[0334] Selon un autre mode de réalisation préférée, le procédé de coloration des fibres kératiniques telles que les cheveux comprend :

i) l'application sur lesdites fibres kératiniques de la composition A selon l'invention comprenant :

- au moins un alcoxysilane choisi parmi les composés de formule (I) ou de formule (I') tels que décrits précédemment, leurs oligomères et/ou leurs mélanges,
- au moins un alcoxysilane de formule (II) tel que décrit précédemment, ses oligomères et/ou leurs mélanges, et
- au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges,

ii) optionnellement un temps de pose de 10 secondes à 20 minutes, notamment de 20 secondes à 10 minutes, de préférence de 30 secondes à 5 minutes de la composition A

sur lesdites fibres,

iii) optionnellement une étape de lavage, de rinçage, d'essorage ou de séchage desdites fibres,

iv) l'application de la composition B selon l'invention comprenant :

- au moins un polymère filmogène tel que décrit précédemment,

v) optionnellement un temps de pose de 10 secondes à 20 minutes, notamment de 20 secondes à 10 minutes, de préférence de 30 secondes à 5 minutes de la composition B selon l'invention sur lesdites fibres,

vi) optionnellement une étape de lavage, de rinçage, d'essorage ou de séchage desdites fibres, et

vii) l'application sur les fibres kératiniques de la composition C comprenant au moins un composé métallique tel que décrit précédemment,

viii) optionnellement un temps de pose de 10 secondes à 20 minutes, notamment de 20 secondes à 10 minutes, de préférence de 30 secondes à 5 minutes de la composition C sur lesdites fibres,

ix) optionnellement une étape de lavage, de rinçage, d'essorage desdites fibres, et

x) optionnellement une étape de séchage et/ou de chauffage des fibres kératiniques par exemple à une température supérieure ou égale à 30°C.

[0335] Selon un autre mode de réalisation préférée, le procédé de coloration des fibres kératiniques telles que les cheveux comprend :

i) l'application sur lesdites fibres kératiniques de la composition A selon l'invention comprenant :

- au moins un alcoxysilane choisi parmi les composés de formule (I) ou de formule (I') tels que décrits précédemment, leurs oligomères et/ou leurs mélanges, et

- au moins un alcoxysilane de formule (II) tel que décrit précédemment, ses oligomères et/ou leurs mélanges,

ii) optionnellement un temps de pose de 10 secondes à 20 minutes, notamment de 20 secondes à 10 minutes, de préférence de 30 secondes à 5 minutes de la composition A sur lesdites fibres,

iii) optionnellement une étape de lavage, de rinçage, d'essorage ou de séchage desdites fibres,

iv) l'application de la composition B selon l'invention comprenant :

- au moins un polymère filmogène tel que décrit précédemment, et

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

v) optionnellement un temps de pose de 10 secondes à 20 minutes, notamment de 20 secondes à 10 minutes, de préférence de 30 secondes à 5 minutes de la composition B selon l'invention sur lesdites fibres,

vi) optionnellement une étape de lavage, de rinçage, d'essorage ou de séchage desdites fibres, et

vii) l'application sur les fibres kératiniques de la composition C comprenant au moins un composé métallique tel que décrit précédemment,

viii) optionnellement un temps de pose de 10 secondes à 20 minutes, notamment de 20 secondes à 10 minutes, de préférence de 30 secondes à 5 minutes de la composition C sur lesdites fibres,

ix) optionnellement une étape de lavage, de rinçage, d'essorage desdites fibres, et

x) optionnellement une étape de séchage et/ou de chauffage des fibres kératiniques par exemple à une température supérieure ou égale à 30°C.

[0336] On entend par « *étape de rinçage* », l'application d'eau sur les fibres kératiniques.

[0337] Les compositions A, B et C selon l'invention peuvent être mise en œuvre sur des fibres kératiniques sèches ou humides, ainsi que sur tous types de fibres, claires ou foncées, naturelles ou colorées, permanentées, décolorées ou défrisées.

[0338] Selon un mode de réalisation particulier du procédé de l'invention, les fibres sont lavées avant application des compositions A, B et C selon l'invention.

[0339] L'application des compositions A, B et C selon l'invention sur les fibres kératiniques 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.

[0340] Le procédé de coloration, i.e. application des compositions A, B et C selon l'invention sur les fibres kératiniques, est généralement mis en œuvre à température ambiante (entre 15 à 25°C).

[0341] Après application des compositions A, B et C sur les fibres kératiniques, il est préférable d'avoir un temps de pose de 10 secondes à 20 minutes, notamment de 20 secondes à 10 minutes, de préférence de 30 secondes à 5 minutes de la composition A ou de la composition B ou de la composition C sur lesdites fibres.

[0342] Selon un mode de réalisation particulier, le procédé de coloration des fibres kératiniques telles que les cheveux comprend :

i) l'application sur les fibres kératiniques de la composition C comprenant au moins un composé métallique tel que décrit précédemment,

ii) optionnellement un temps de pose de 10 secondes à 20 minutes, notamment de 20 secondes à 10 minutes, de préférence de 30 secondes à 5 minutes de la composition C sur lesdites fibres,

iii) optionnellement une étape de lavage, de rinçage, d'essorage ou de séchage desdites fibres,

iv) la préparation de la composition A selon l'invention par mélange d'une première composition A' et d'une deuxième composition A'' dans lequel la première composition A' comprend :

- au moins un alcoxysilane choisi parmi les composés de formule (I) ou de formule (I') tels que décrits précédemment, leurs oligomères et/ou leurs mélanges, et
- au moins un alcoxysilane de formule (II) tel que décrit précédemment, ses oligomères et/ou leurs mélanges et

la deuxième composition A'' comprend :

- au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges,
- v) l'application sur lesdites fibres kératiniques de la composition A selon l'invention,
- vi) optionnellement un temps de pose de 10 secondes à 20 minutes, notamment de 20 secondes à 10 minutes, de préférence de 30 secondes à 5 minutes de la composition A sur lesdites fibres,
- vii) optionnellement une étape de lavage, de rinçage, d'essorage ou de séchage desdites fibres,
- viii) l'application de la composition B selon l'invention comprenant :
 - au moins un polymère filmogène tel que décrit précédemment,
- ix) optionnellement un temps de pose de 10 secondes à 20 minutes, notamment de 20 secondes à 10 minutes, de préférence de 30 secondes à 5 minutes de la composition B selon l'invention sur lesdites fibres,
- x) optionnellement une étape de lavage, de rinçage, d'essorage et
- xi) optionnellement une étape de séchage et/ou de chauffage des fibres kératiniques par exemple à une température supérieure ou égale à 30°C.

[0343] Afin de permettre une meilleure conservation de la composition A', celui-ci comprend de préférence une teneur en eau faible ou est anhydre.

[0344] De préférence, la composition A' comprend une teneur en eau comprise entre 0,001 et 10% en poids, mieux entre 0,5 et 9% en poids, plus préférentiellement entre 1 et 8% en poids par rapport au poids de la composition A'.

[0345] La composition A'' peut également contenir de l'eau.

[0346] Selon un autre mode de réalisation particulier, le procédé de coloration des fibres kératiniques telles que les cheveux comprend :

i) la préparation de la composition A selon l'invention par mélange d'une première composition A' et d'une deuxième composition A'' dans lequel la première composition A' comprend :

- au moins un alcoxysilane choisi parmi les composés de formule (I) ou de formule (I') tels que décrits précédemment, leurs oligomères et/ou leurs mélanges, et
- au moins un alcoxysilane de formule (II) tel que décrit précédemment, ses oligomères et/ou leurs mélanges et

la deuxième composition A'' comprend :

- au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs, et leurs

mélanges,

ii) l'application sur lesdites fibres kératiniques de la composition A selon l'invention,
 iii) optionnellement un temps de pose de 10 secondes à 20 minutes, notamment de 20 secondes à 10 minutes, de préférence de 30 secondes à 5 minutes de la composition A sur lesdites fibres,

iv) optionnellement une étape de lavage, de rinçage, d'essorage ou de séchage desdites fibres,

v) l'application de la composition B selon l'invention comprenant :

- au moins un polymère filmogène tel que décrit précédemment,

vi) optionnellement un temps de pose de 10 secondes à 20 minutes, notamment de 20 secondes à 10 minutes, de préférence de 30 secondes à 5 minutes de la composition B selon l'invention sur lesdites fibres,

vii) optionnellement une étape de lavage, de rinçage, d'essorage ou de séchage desdites fibres,

viii) l'application sur les fibres kératiniques de la composition C comprenant au moins un composé métallique tel que décrit précédemment,

ix) optionnellement un temps de pose de 10 secondes à 20 minutes, notamment de 20 secondes à 10 minutes, de préférence de 30 secondes à 5 minutes de la composition C sur lesdites fibres,

x) optionnellement une étape de lavage, de rinçage, d'essorage desdites fibres, et

xi) optionnellement une étape de séchage et/ou de chauffage des fibres kératiniques par exemple à une température supérieure ou égale à 30°C.

[0347] Selon un autre mode de réalisation particulier, le procédé de coloration des fibres kératiniques telles que les cheveux comprend :

i) la préparation de la composition A selon l'invention par mélange d'une première composition A' et d'une deuxième composition A'' dans lequel la première composition A' comprend :

- au moins un alcoxysilane choisi parmi les composés de formule (I) ou de formule (I') tels que décrits précédemment, leurs oligomères et/ou leurs mélanges, et

- au moins un alcoxysilane de formule (II) tel que décrit précédemment, ses oligomères et/ou leurs mélanges et

la deuxième composition A'' comprend :

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

ii) l'application sur lesdites fibres kératiniques de la composition A selon l'invention,

iii) optionnellement un temps de pose de 10 secondes à 20 minutes, notamment de 20 secondes à 10 minutes, de préférence de 30 secondes à 5 minutes de la composition A sur lesdites fibres,

- iv) optionnellement une étape de lavage, de rinçage, d'essorage ou de séchage desdites fibres,
- v) l'application sur les fibres kératiniques de la composition C comprenant au moins un composé métallique tel que décrit précédemment,
- vi) optionnellement un temps de pose de 10 secondes à 20 minutes, notamment de 20 secondes à 10 minutes, de préférence de 30 secondes à 5 minutes de la composition C sur lesdites fibres,
- vii) optionnellement une étape de lavage, de rinçage, d'essorage ou de séchage desdites fibres,
- viii) l'application de la composition B selon l'invention comprenant :
 - au moins un polymère filmogène tel que décrit précédemment,
- ix) optionnellement un temps de pose de 10 secondes à 20 minutes, notamment de 20 secondes à 10 minutes, de préférence de 30 secondes à 5 minutes de la composition B selon l'invention sur lesdites fibres,
- x) optionnellement une étape de lavage, de rinçage, d'essorage desdites fibre, et
- xi) optionnellement une étape de séchage et/ou de chauffage des fibres kératiniques par exemple à une température supérieure ou égale à 30°C.

- [0348] Après application des compositions A, B et C selon l'invention et avant une éventuelle étape d'application de chaleur sur les fibres kératiniques, les fibres kératiniques peuvent être soumises à une étape de séchage, à l'aide par exemple d'un sèche-cheveux.
- [0349] L'étape de séchage peut être effectuée pendant une durée comprise entre 20 secondes et 5 minutes.
- [0350] L'étape de séchage peut être réalisée au moyen d'un papier absorbant, d'un sèche-cheveux, d'un casque de coiffure ou encore à l'air libre.
- [0351] De préférence, l'étape de séchage s'effectue à l'aide d'un sèche-cheveux à une température supérieure ou égale à 30 °C, plus particulièrement à une température supérieure à 30°C et inférieure à 110°C
- [0352] Après application des compositions A, B et C selon l'invention sur les fibres kératiniques, on peut attendre au moins 10 secondes, de préférence au moins 30 secondes avant l'étape de séchage des fibres kératiniques.
- [0353] Après application des compositions A, B et C selon l'invention et éventuellement une étape de séchage des fibres kératiniques, le procédé selon l'invention peut comprendre une étape d'application de chaleur sur les fibres kératiniques à l'aide d'un outil chauffant.
- [0354] De préférence, le procédé selon l'invention ne comprend pas une étape d'application de chaleur sur les fibres kératiniques à l'aide d'un outil chauffant en plus de l'éventuelle étape de séchage.

- [0355] L'étape d'application de chaleur du procédé de l'invention peut être mise en œuvre à l'aide d'un casque, d'un sèche-cheveux, d'un fer à lisser ou à boucler, d'un climazon,...
- [0356] De préférence, l'étape d'application de chaleur du procédé de l'invention est mise en œuvre à l'aide d'un sèche-cheveux et/ou d'un fer à lisser, plus préférentiellement à l'aide d'un sèche-cheveux.
- [0357] Durant l'étape d'application de chaleur sur les fibres kératiniques, une action mécanique sur les mèches peut être exercée telle qu'un peignage, un brossage, le passage des doigts.
- [0358] Lorsque l'étape d'application de chaleur sur les fibres kératiniques est mise en œuvre à l'aide d'un casque ou d'un sèche-cheveux, la température est de préférence comprise entre 30 et 110°C, préférentiellement entre 50 et 90°C.
- [0359] Lorsque l'étape d'application de chaleur sur les fibres kératiniques est mise en œuvre à l'aide d'un fer à lisser, la température est de préférence comprise entre 110 et 240°C, de préférence entre 110 et 200°C.

Dispositif à plusieurs compartiments (kit)

- [0360] La présente invention concerne également un dispositif de coloration des fibres kératiniques telles que les cheveux, comprenant plusieurs compartiments contenant:
- dans un premier compartiment, une composition A comprenant :
 - au moins un alcoxysilane choisi parmi les composés de formule (I) ou de formule (I') tels que décrits précédemment, leurs oligomères et/ou leurs mélanges,
 - au moins un alcoxysilane de formule (II) tel que décrit précédemment, ses oligomères et/ou leurs mélanges,
 - dans un deuxième compartiment, une composition B selon l'invention comprenant :
 - au moins un polymère filmogène tel que décrit précédemment, et
- [0361] -dans un troisième compartiment, une composition C comprenant au moins un composé métallique tel que décrit précédemment,
- la composition A et/ou la composition B comprenant au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges.
- [0362] Selon une variante préférée de l'invention, le dispositif de coloration selon l'invention est un dispositif de coloration des fibres kératiniques telles que les cheveux, comprenant plusieurs compartiments contenant:
- dans un premier compartiment, une composition A' comprenant :
 - au moins un alcoxysilane choisi parmi les composés de formule (I) ou de formule (I') tels que décrits précédemment, leurs oligomères et/ou leurs mélanges, et
 - au moins un alcoxysilane de formule (II) tel que décrit précédemment, ses oligomères et/ou leurs mélanges ;
 - dans un deuxième compartiment, une composition A'' comprenant :
 - au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs, et leurs

mélanges,

- dans un troisième compartiment, une composition B comprenant :
- au moins un polymère filmogène hydrophobe tel que décrit précédemment,
- dans un quatrième compartiment, une composition C comprenant au moins un composé métallique tel que décrit précédemment.

[0363] Selon une autre variante préférée de l'invention, le dispositif de coloration selon l'invention est un dispositif de coloration des fibres kératiniques telles que les cheveux, comprenant plusieurs compartiments contenant:

- dans un premier compartiment, une composition A comprenant :
- au moins un alcoxysilane choisi parmi les composés de formule (I) ou de formule (I') tels que décrits précédemment, leurs oligomères et/ou leurs mélanges, et
- au moins un alcoxysilane de formule (II) tel que décrit précédemment, ses oligomères et/ou leurs mélanges ;
- dans un deuxième compartiment, une composition B comprenant :
- au moins un polymère filmogène hydrophobe tel que décrit précédemment, et
- au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges, et
- dans un troisième compartiment, une composition C comprenant au moins un composé métallique tel que décrit précédemment.

[0364] La présente invention va maintenant être décrite de manière plus spécifique par le biais d'exemples, qui ne sont nullement limitatifs de la portée de l'invention. Toutefois les exemples permettent de supporter des caractéristiques spécifiques, variantes, et modes de réalisation préférés de l'invention.

Exemples

[0365] Dans les exemples, la température est mentionnée en degré Celsius, et correspond à la température ambiante (20-25°C), sauf indication contraire, et la pression est la pression atmosphérique, sauf indication contraire.

[0366] On prépare les compositions suivantes (en g/100g de matière première en l'état, MA : Matière Active) :

[0367] [Tableaux1]

Composition	A1'
3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) ⁽¹⁾	24
Methyltriethoxysilane (MTES)	72
Ethanol	Qsp 100

[0368] [Tableaux2]

Composition	A1''
Pigment ⁽²⁾	10
Ethanol	Qsp 100

[0369] [Tableaux3]

Composition	A2
3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) ⁽¹⁾	2
Methyltriethoxysilane (MTES)	7
Acide lactique	Qs pH= 9,5
Eau	45,5
Ethanol	Qsp 100

[0370] [Tableaux4]

Compositions	B1	B2
Copolymère Ethylène /sodium acrylate ⁽³⁾	3,8 MA	-
Hydroxyéthylcellulose	2	0,5
Pigment ⁽²⁾	-	5
Polyvinylpyrrolidone ⁽⁴⁾	-	4,5
Copolymère Acrylates/octylacrylamide ⁽⁵⁾	-	4,4 MA
Ammoniaque		Qs pH= 10
Eau	Qsp 100	Qsp 100

[0371] [Tableaux5]

Composition	C
Titanium butoxyde ⁽⁶⁾	1
Cyclopentasiloxane	Qsp 100

- [0372] 1. Vendu sous la dénomination commerciale KBE-903 par la société Shin Etsu ;
 2. SYNTHETIC FLUORPHLOGOPITE (and) TITANIUM DIOXIDE (and) TIN OXIDE vendu sous la dénomination commerciale SYNCRYSTAL SILK

SILVER par la société ECKART

3. Vendu sous la dénomination commerciale ECOSMOOTH SATIN par la société Dow Corning,
4. Vendu sous la dénomination commerciale PVP K30L par la société ISP (Ashland).
5. Vendu sous la dénomination commerciale DERMACRYL 79 par la société AKZO NOBEL.
6. Vendu sous la dénomination commerciale D-25 par la société Shin Etsu,

Protocole :

- [0373] Deux protocoles distincts sont appliqués sur les mèches de cheveux :
- soit la composition C est appliquée sur les mèches de cheveux (procédé selon l'invention),
 - soit la composition C n'est pas appliquée sur les mèches de cheveux (procédé comparatif).
- [0374] *Protocole avec compositions A1 + B1
- [0375] Lorsque la composition C est appliquée sur les mèches de cheveux, la composition C est appliquée au doigt sur des mèches de cheveux secs châains (HT4), à raison de 1 g de composition par gramme de mèche.
- [0376] Les mèches de cheveux sont laissées 5 min à température ambiante.
- [0377] Les mèches de cheveux sont ensuite essorées entre les doigts.
- [0378] Les compositions A1' et A1'' sont mélangées selon un ratio 50/50 afin d'obtenir la composition A1.
- [0379] La composition A1 est appliquée sur les mèches de cheveux traitées par la composition C et sur des mèches de cheveux non traitées par la composition C (mèches de cheveux secs châains (HT4)), à raison de 1 g de composition par gramme de mèche.
- [0380] Les mèches de cheveux sont laissées 2 min à température ambiante.
- [0381] La composition B1 est appliquée ensuite sur les mèches de cheveux traitées par la composition A1 + C, à raison de 1 g de composition par gramme de mèche.
- [0382] La composition B1 est appliquée également sur les mèches de cheveux traitées uniquement par la composition A1, à raison de 1 g de composition par gramme de mèche.
- [0383] Les mèches de cheveux sont laissées 5 min à température ambiante.
- [0384] Les mèches de cheveux sont ensuite séchées au sèche-cheveux pendant 2 minutes.
- [0385] Les mèches de cheveux sont laissées à température ambiante pendant 24h.
- [0386] *Protocole avec compositions A2 + B2
- [0387] La composition A2 est appliquée au doigt sur des mèches de cheveux secs châains (HT4), à raison de 1 g de composition par gramme de mèche.
- [0388] Les mèches de cheveux sont laissées 5 min à température ambiante.

- [0389] Les mèches de cheveux sont ensuite essuyées avec un papier absorbant et non séchées.
- [0390] La composition C est appliquée au doigt sur certaines mèches de cheveux traitées par la composition A2, à raison de 1 g de composition par gramme de mèche.
- [0391] Les mèches de cheveux sont laissées 2 min à température ambiante.
- [0392] Les mèches de cheveux sont ensuite essorées entre les doigts.
- [0393] La composition B2 est ensuite appliquée sur les mèches de cheveux traitées par les compositions A2 + C et sur des mèches de cheveux traitées uniquement par la composition A2, à raison de 1 g de composition par gramme de mèche.
- [0394] Les mèches de cheveux sont laissées 2 min à température ambiante.
- [0395] Les mèches de cheveux sont ensuite séchées au sèche-cheveux pendant 2 minutes.
- [0396] Les mèches de cheveux sont laissées à température ambiante pendant 24h.
- [0397] Les mèches de cheveux ainsi colorées sont ensuite soumises à un shampoing de manière à évaluer la ténacité (la rémanence) de la coloration obtenue au shampoing, selon le protocole du shampoing décrit ci-dessous.

Protocole du shampoing :

- [0398] Les mèches de cheveux sont lavées à l'aide d'un shampoing standard (Garnier Ultra Doux).
- [0399] Les mèches de cheveux sont ensuite rincées, peignées et séchées au sèche-cheveux.
- [0400] Le shampoing suivant est effectué sur les mèches obtenues après l'application du sèche-cheveux.

Résultats :

- [0401] La rémanence de la couleur des mèches a été évaluée dans le système CIE $L^*a^*b^*$, au moyen d'un colorimètre Minolta Spectrophotomètre CM3600A (illuminant D65, angle 10°, composante spéculaire incluse).
- [0402] Dans ce système $L^*a^*b^*$, L^* représente l'intensité de la couleur, a^* indique l'axe de couleur vert/rouge et b^* l'axe de couleur bleu/jaune.
- [0403] La rémanence de la coloration est évaluée par l'écart de couleur ΔE entre les mèches colorées avant shampoing, puis après avoir subi 1 shampoing selon le protocole décrit ci-dessus. Plus la valeur de ΔE est faible, plus la couleur est rémanente aux shampoings.
- [0404] La valeur de ΔE est calculée selon l'équation suivante :
- [0405] [Math.1]

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

- [0406] Dans cette équation, $L^*a^*b^*$ représentent les valeurs mesurées après coloration des cheveux et après avoir subi un shampoing, et $L_0^*a_0^*b_0^*$ représentent les valeurs mesurées après coloration des cheveux mais avant shampoing.

[0407] [Tableaux6]

Compositions	Nombre de shampoings	L*	a*	b*	ΔE
Compositions A1 + B1 (comparatif)	0	37,0	1,0	-2,0	-
	1	30,1	1,9	0,5	7,4
Compositions C+ A1 + B1 (invention)	0	37,1	0,8	-2,0	-
	1	34,4	1,7	-0,3	3,3
Compositions A2 + B2 (comparatif)	0	43,9	1,1	-1,8	-
	1	25,4	2,3	1,9	18,9
Compositions A2 + C+ B2 (invention)	0	45,9	0,7	-1,9	-
	1	31,9	1,1	-1,8	14,0

[0408] Les mèches de cheveux colorées avec les compositions C + A1 + B1 selon l'invention, et lavées avec un shampoing présentent des faibles valeurs de ΔE par rapport aux mèches de cheveux colorées avec les compositions A1 + B1 uniquement.

[0409] Les mèches de cheveux colorées avec les compositions A2 + C + B2 selon l'invention, et lavées avec un shampoing présentent des faibles valeurs de ΔE par rapport aux mèches de cheveux colorées avec les compositions A2 + B2 uniquement.

[0410] Ainsi, le gainage coloré des fibres kératiniques obtenu avec les compositions C + A1 + B1 selon l'invention ou avec les compositions A2 + C + B2 selon l'invention, présente une bonne rémanence aux shampoings. En effet, les mèches de cheveux colorées avec les compositions C + A1 + B1 selon l'invention ou avec les compositions A2 + C + B2 selon l'invention et lavées avec un shampoing présentent une bonne rémanence de la couleur.

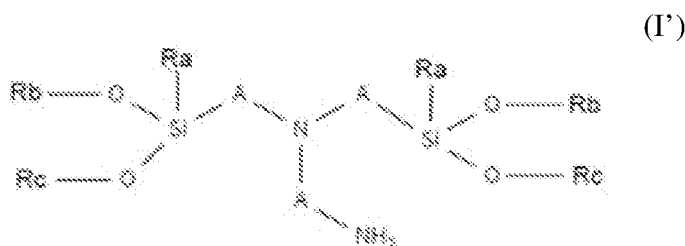
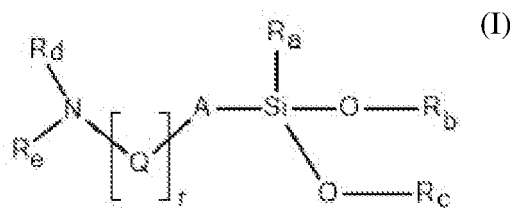
Revendications

[Revendication 1]

Procédé de coloration des fibres kératiniques telles que les cheveux, comprenant :

- i) une étape d'application sur les fibres kératiniques d'au moins une composition C comprenant au moins un composé métallique,
- ii) une étape d'application sur les fibres kératiniques d'au moins une composition A comprenant :

- au moins un alcoxyasilane choisi parmi les composés de formule (I) ou de formule (I') suivantes, leurs oligomères et/ou leurs mélanges :



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 en particulier de 1 à 2 atomes de carbone comme un méthyl, ledit groupe alkyle étant éventuellement substitué par un groupe aryle ; un groupe alcoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone et en particulier de 1 à 2 atomes de carbone comme un éthoxy ; ou un groupe aryl ayant de 6 à 12 atomes de carbone ;

- **R_b** et **R_c**,; identiques ou différents représente un atome d'hydrogène ; un groupe alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone et notamment de 1 à 4 atomes de carbone, notamment un groupe éthyl, étant entendu que si **R_a** ne représente pas un groupe alcoxy, alors **R_b** et **R_c** ne peuvent représenter simultanément un atome d'hydrogène ;

- **R_d** et **R_e**, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un groupe alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1

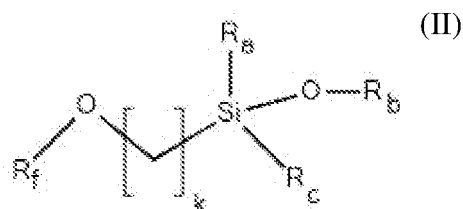
à 6 atomes de carbone et notamment de 1 à 4 atomes de carbone ; un groupe cycloalkyle ayant de 3 à 20 atomes de carbone ; un groupe aryle ayant de 6 à 12 atomes de carbone ; un groupe aminoalkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone ;

- **A** représente indépendamment un groupe alkylène ayant de 1 à 10 atomes de carbone linéaire ou ramifié, pouvant être interrompu par au moins un hétéroatome choisi parmi O, S, NH ou un groupement carbonyle (CO), de préférence NH

- **Q** représente un groupement carbonyle (CO) ;

- **r** désigne un nombre entier allant de 0 à 1., et

- au moins un alcoxysilane de formule (II) suivante, ses oligomères et/ou leurs mélanges :



dans laquelle :

- **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 en particulier de 1 à 2 atomes de carbone comme un méthyl, ledit groupe alkyle étant éventuellement substitué par un groupe aryle ; un groupe alcoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone et en particulier de 1 à 2 atomes de carbone comme un éthoxy ; ou un groupe aryl ayant de 6 à 12 atomes de carbone ;

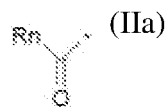
- **R_b** représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone et notamment de 1 à 4 atomes de carbone, notamment un groupe éthyl,;

- **R_c** 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 en particulier de 1 à 2 atomes de carbone comme un méthyl, ledit groupe alkyle étant éventuellement substitué par un groupe aryle ; un groupe alcoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone et en particulier de 1 à 2 atomes de carbone comme un éthoxy ; ou un groupe aryl ayant de 6 à 12 atomes de carbone ;

étant entendu que si **Ra** et **Rc** ne représentent pas un groupe alcoxy, alors **Rb** ne peut pas représenter un atome d'hydrogène

- **k** désigne un nombre entier allant de 0 à 5, de préférence allant de 0 à 3 ;

- **Rf** représente un atome d'hydrogène ; un groupe alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone et notamment de 1 à 4 atomes de carbone ; ou un groupe de formule (IIa) suivante :



dans laquelle **Rn** représente un groupement hydroxy (OH) ; un groupe alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence un méthyl, et
iii) une étape d'application sur les fibres kératiniques d'au moins une composition B comprenant :

- au moins un polymère filmogène,

la composition A et/ou la composition B comprenant au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges ;

étant entendu que les étapes i), ii) et iii) sont réalisées successivement i), puis ii), puis iii) ou alors ii), puis i), puis iii) ou alors ii), puis iii) puis i).

[Revendication 2]

Procédé selon la revendication 1, dans lequel le ou les alcoxysilanes, leurs oligomères et/ou leurs mélanges sont choisis parmi les composés de formule (I) dans laquelle **Ra** représente un groupe éthoxy, **Rb** et **Rc** sont identiques et représentent un éthyl, **Rd** et **Re** représentent un atome d'hydrogène, **A** représente un propyl et **r** désigne un nombre entier égal à 0.

[Revendication 3]

Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le ou les alcoxysilanes de formule (I) ou de formule (I'), leurs oligomères et/ou leurs mélanges est (sont) présent(s) en une quantité totale allant de 0,1 à 40% en poids, de préférence de 0,5 à 30% en poids, préférentiellement de 0,75 à 25% en poids, mieux de 1 à 20% en poids, encore mieux de 1,5 à 15% en poids, par rapport au poids total de la composition A.

[Revendication 4]

Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le ou les alcoxysilanes de formule (II), leurs oligomères et/ou leurs mélanges sont tels que :

- **Ra** représente un groupe alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, en particulier de 1 à 2 atomes de

carbone comme un méthyle ou un éthyle;

- **R_b** représente un groupe alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, en particulier de 1 à 2 atomes de carbone comme un méthyle ou un éthyle;

- **R_c** représente un groupe alcoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone et en particulier de 1 à 2 atomes de carbone comme un méthoxy ou un éthoxy

- **k** désigne un nombre entier égal à 0 ;

- **R_f** représente un groupe alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone et notamment de 1 à 4 atomes de carbone tel qu'un méthyle ou un éthyle, de préférence le méthyltriméthoxysilane (MTMS) ou le méthyltriéthoxysilane (MTES).

[Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le ou les alcoxysilanes de formule (II), ses oligomères et/ou leurs mélanges est (sont) présent(s) en une quantité totale allant de 0,5 à 90% en poids, de préférence de 1 à 75%, préférentiellement de 3 à 45% en poids, mieux de 5 à 40% en poids, par rapport au poids total de la composition A.

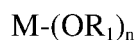
[Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le ou les polymères filmogènes sont choisis parmi les homopolymères de vinylpyrrolidone (PVP), les copolymères acrylamide, les homopolymères ou copolymères d'esters d'acide acrylique, les homopolymères ou copolymères d'éthylène et leurs mélanges.

[Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le ou les polymères filmogènes est (sont) présent(s) en une quantité totale allant de 0,1 à 30% en poids, de préférence de 0,5 à 25% en poids, encore mieux de 1 à 20% en poids, par rapport au poids total de la composition B.

[Revendication 8] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la composition C comprend au moins un composé métallique, le ou les métal(aux) étant choisi(s) parmi les métaux de transition, les métaux du groupe de la famille des lanthanides, l'aluminium, le bore, l'étain, le bismuth, les métaux alcalins et alcalino-terreux tel que le magnésium, et leurs mélanges, de préférence parmi le titane, l'étain, l'aluminium, le zirconium, et leurs mélanges, mieux le titane, l'aluminium et leurs mélanges.

[Revendication 9] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le ou les composé(s) métallique(s) sont choisis parmi les

composés organométalliques, de préférence choisi(s) parmi les alcoxydes métalliques de formule (XVIIa) suivante :



dans laquelle :

- **M** représente un atome choisi parmi les métaux de transition, les métaux du groupe des lanthanides du tableau périodique, l'aluminium, le bore, l'étain, le bismuth, les métaux alcalins et alcalino-terreux tel que le magnésium, de préférence le titane ou l'aluminium ;
- **n** représente la valence de l'atome ;
- **R₁**, identiques ou différents, représentent un groupe hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé, ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone.

[Revendication 10] Procédé selon la revendication 9, dans lequel le ou les composé(s) organométallique(s) est (sont) choisi(s) parmi les alcoxydes métalliques de formules (XVIIa), dans laquelle :

- **M** représente un atome choisi parmi le titane, l'étain, le bismuth, l'aluminium, le zirconium, de préférence le titane ou l'aluminium;
- **n** représente la valence de l'atome ;
- **R₁** représente un groupe méthyl, éthyl, 2-ethylhexyl, propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl ou t-butyl.

[Revendication 11] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le ou les composés métalliques sont présents en une quantité totale allant de 0,01% à 10% en poids, de préférence de 0,05% à 5% en poids, plus préférentiellement de 0,1% à 3% en poids par rapport au poids total de la composition C.

[Revendication 12] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la composition A et/ou la composition B comprend (comprennent) au moins un polymère cellulosique non ionique non associatif choisis parmi les hydroxyalkyl(C₁-C₄)celluloses, de préférence l'hydroxyéthylcellulose et/ou l'hydroxypropylcellulose.

[Revendication 13] Procédé selon la revendication 12, dans lequel le ou les polymères celluloses non-ioniques non associatifs est (sont) présent(s) en une quantité totale allant de préférence de 0,01 à 10% en poids, préférentiellement de 0,05% à 5% en poids, mieux de 0,1 à 3% en poids par rapport au poids total de la composition A et/ou de la composition B.

[Revendication 14] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le ou les agents colorants sont présents en une quantité totale allant de 0,001 à 20%, de préférence de 0,005% à 15% en poids, mieux

de 0,005 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition A et/ou de la composition B, de préférence, le ou les agents colorants sont choisis parmi les pigments.

[Revendication 15]

Dispositif de coloration des fibres kératiniques telles que les cheveux, comprenant plusieurs compartiments contenant:

- dans un premier compartiment, une composition A comprenant :
 - au moins un alcoxysilane choisi parmi les composés de formule (I) ou de formule (I') tels que décrits selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, leurs oligomères et/ou leurs mélanges,
 - au moins un alcoxysilane de formule (II) selon l'une quelconque des revendications 1, 4 ou 5, ses oligomères et/ou leurs mélanges,
 - dans un deuxième compartiment, une composition B selon l'invention comprenant :
 - au moins un polymère filmogène tel que décrit selon l'une quelconque des revendications 6 ou 7, et
 - dans un troisième compartiment, une composition C comprenant au moins un composé métallique tel que décrit selon l'une quelconque des revendications 8 à 11,
- la composition A et/ou la composition B comprenant au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges.

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 904787
FR 2202923

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	WO 2019/046389 A1 (OREAL [FR]; ELSSEN ANDREA [US] ET AL.) 7 mars 2019 (2019-03-07) * alinéas [0004] - [0005]; revendications 1-38; exemples 1-2 *	1-15	A61K8/58 A61K8/41 A61K8/365 A61K8/81 A61K8/73 A61K8/26
E	WO 2022/161663 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 4 août 2022 (2022-08-04) * exemple 1 *	1-15	A61K8/29 A61Q5/06 A61Q5/00 A61K8/898
X	WO 2020/035362 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 20 février 2020 (2020-02-20)	1-15	A61K8/46 A61K8/44
Y	* pages 55-56; exemple 1 * * page 3, alinéas 1,2,4 *	1-15	A61Q5/08
A	WO 2021/018446 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 4 février 2021 (2021-02-04) * revendications 1-16 *	1-15	
A	WO 2020/187737 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 24 septembre 2020 (2020-09-24) * pages 85-86; exemple 1 *	1-15	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A	WO 2021/028094 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 18 février 2021 (2021-02-18) * pages 78-80; revendications 1-26 * * page 45, alinéa 6 * * page 63, alinéa 5 * * page 1 - page 2 *	1-15	A61K A61Q
A	WO 2021/028095 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 18 février 2021 (2021-02-18) * pages 72-74; revendications 1-23 * * page 57, alinéa 8 * * page 1 - page 3 * * page 46, alinéa 3 *	1-15	
-/--			
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
25 novembre 2022		Nopper, Agathe	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
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			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2202923 FA 904787

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 **25-11-2022**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2019046389 A1	07-03-2019	BR 112020003901 A2	01-09-2020
		CN 111295178 A	16-06-2020
		EP 3675805 A1	08-07-2020
		US 2019060196 A1	28-02-2019
		WO 2019046389 A1	07-03-2019
WO 2022161663 A1	04-08-2022	DE 102021200723 A1	28-07-2022
		WO 2022161663 A1	04-08-2022
WO 2020035362 A1	20-02-2020	CN 112584905 A	30-03-2021
		DE 102018213816 A1	20-02-2020
		EP 3837021 A1	23-06-2021
		JP 2021535095 A	16-12-2021
		US 2021154121 A1	27-05-2021
		WO 2020035362 A1	20-02-2020
WO 2021018446 A1	04-02-2021	DE 102019211509 A1	04-02-2021
		EP 4007558 A1	08-06-2022
		US 2022287943 A1	15-09-2022
		WO 2021018446 A1	04-02-2021
WO 2020187737 A1	24-09-2020	CN 113597296 A	02-11-2021
		DE 102019203671 A1	24-09-2020
		EP 3941429 A1	26-01-2022
		JP 2022526314 A	24-05-2022
		US 2022151903 A1	19-05-2022
		WO 2020187737 A1	24-09-2020
WO 2021028094 A1	18-02-2021	DE 102019212167 A1	18-02-2021
		WO 2021028094 A1	18-02-2021
WO 2021028095 A1	18-02-2021	DE 102019212170 A1	18-02-2021
		EP 4013516 A1	22-06-2022
		US 2022304906 A1	29-09-2022
		WO 2021028095 A1	18-02-2021
WO 2021013517 A1	28-01-2021	CN 114173743 A	11-03-2022
		DE 102019210686 A1	21-01-2021
		EP 3999021 A1	25-05-2022
		JP 2022541288 A	22-09-2022
		US 2022257478 A1	18-08-2022
		WO 2021013517 A1	28-01-2021