

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

11 N° de publication : 3 157 189
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)
21 N° d'enregistrement national : 23 14569
51 Int Cl⁸ : A 61 K 8/81 (2024.01), A 61 K 8/37, 8/34, 8/29, 8/
892, A 61 Q 5/10

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

22 Date de dépôt : 20.12.23.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 27.06.25 Bulletin 25/26.

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

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

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

72 Inventeur(s) : BONNAMY Arnaud, SABATIE Laurent,
BROTHIER Fabien et GRACIA Marie.

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

74 Mandataire(s) : Casalonga.

54 Composition de coloration des fibres kératiniques comprenant au moins un polymère à fonctions
acétoacétates, au moins une silicone et au moins un agent colorant.

57 Titre : Composition cosmétique comprenant un poly-
mère à fonctions acétoacétates, une silicone et un agent co-
lorant

La présente invention porte sur une composition cosmé-
tique de coloration des fibres kératiniques, comprenant :i) au moins un polymère P comprenant des unités répétitives
issues d'au moins un monomère de formule (I) :ii) au moins
une silicone non aminée ; etiii) au moins un agent colorant
choisi parmi les pigments, les colorants directs et leurs mé-
langes.

La présente invention porte également sur un procédé
de coloration des fibres kératiniques mettant en œuvre une
telle composition ainsi que sur l'utilisation de cette composi-
tion pour la coloration des fibres kératiniques.

FR 3 157 189 - A1



Description

Titre de l'invention : Composition de coloration des fibres kératiniques comprenant au moins un polymère à fonctions acétoacétates, au moins une silicone et au moins un agent colorant

- [0001] La présente invention se rapporte au domaine du traitement cosmétique des fibres kératiniques et notamment à la coloration des fibres kératiniques, de préférence des cheveux. Elle vise ainsi à proposer de nouvelles compositions de coloration comprenant un polymère à motifs acétoacétate, qui présentent d'excellentes performances techniques, notamment en termes de tenue des colorations qu'elles permettent d'obtenir.
- [0002] Plus précisément, la présente invention concerne une composition destinée à la coloration des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant un polymère particulier formé à partir de monomères portant des fonctions de type acétoacétate en association avec une silicone non aminée et un agent colorant.
- [0003] La présente invention a également pour objet un procédé de coloration des fibres kératiniques telles que les cheveux mettant en œuvre cette composition.

Domaine technique

- [0004] Dans le domaine de la coloration des fibres kératiniques capillaires, il est connu de colorer des fibres par différentes techniques à partir de colorants directs ou de pigments afin d'obtenir des colorations non permanentes ou de précurseurs de colorant afin d'obtenir des colorations permanentes.
- [0005] Il existe essentiellement trois types de procédé de coloration des cheveux :
- [0006] 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 ;
- [0007] 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 ;
- [0008] 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 » des cheveux
- [0009] Une autre méthode de coloration consiste à utiliser des pigments. En effet, l'utilisation de pigments à la surface des fibres kératiniques permet en général

d'obtenir des colorations visibles sur cheveux foncés puisque le pigment en surface masque la couleur naturelle de la fibre. Cependant, les colorations obtenues par ce mode de coloration présentent l'inconvénient d'avoir une faible résistance aux shampoings ainsi qu'aux agents extérieurs tels que le sébum, la transpiration, le brossage et/ou les frottements.

[0010] Ainsi, des produits dit de maquillage capillaire ou encore « Hair Make-up » ont été récemment développés, qui proposent une coloration temporaire des cheveux qui perdure après 1 à 3 shampoings. Ils constituent une alternative, particulièrement attractive pour les consommateurs, à la coloration permanente sous réserve de garantir une bonne tenue de l'effet coloriel au contact de l'eau et de quelques shampoings. Cet impératif peut notamment être satisfait grâce à la mise en œuvre d'agents filmogènes efficaces.

[0011] Ainsi, le document FR 2 741 530 propose à cette fin, pour la coloration temporaire des fibres kératiniques, l'utilisation d'une dispersion de particules de polymère filmogène comportant au moins une fonction acide et au moins un pigment dispersé dans la phase continue de ladite dispersion. Les colorations obtenues par ce mode de coloration présentent néanmoins l'inconvénient de s'éliminer trop rapidement au shampoing.

[0012] Il est par ailleurs proposé dans le document FR 2 907 678 d'effectuer des gainages colorés des cheveux à partir d'une composition comprenant un copolymère bloc polysiloxane/polyurée et un pigment. Cependant, avec une telle composition, les gainages obtenus ne sont pas toujours très homogènes et l'individualisation des cheveux n'est pas toujours satisfaisante.

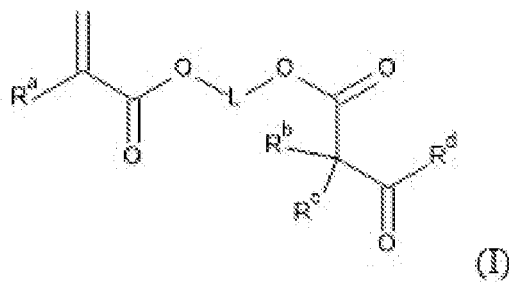
[0013] Il subsiste donc un besoin de disposer de compositions permettant d'effectuer une coloration des fibres kératiniques, qui présente l'avantage d'obtenir une coloration homogène des fibres, tout en formant un revêtement rémanent aux shampoings, au sébum et aux diverses agressions que peuvent subir les cheveux tels que le brossage, la transpiration et/ou les frottements.

[0014] La présente invention permet de répondre à ces besoins.

Exposé de l'invention

[0015] La présente invention a donc pour objet une composition cosmétique de coloration des fibres kératiniques, comprenant :

i) au moins un polymère P comprenant des unités répétitives issues d'au moins un monomère de formule (I) :



dans laquelle :

- R^a représente un atome d'hydrogène ou un groupe (C_1 - C_4)alkyle, linéaire ou ramifié,
- R^b et R^c , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C_1 - C_4)alkyle, linéaire ou ramifié,
- R^d représente un groupe (C_1 - C_4)alkyle, linéaire ou ramifié, et
- L représente un groupe (C_1 - C_6)alkylène, linéaire ou ramifié, ou cycloalkylène ;

ii) au moins une silicone non aminée ; et

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

[0016] L'application d'une telle composition sur les fibres kératiniques permet d'obtenir des gainages colorés homogènes et lisses. Elle procure une coloration visible sur tous types de fibres, résistante à l'eau et notamment aux shampoings ainsi qu'au sébum. Un tel gainage peut être résistant aux diverses agressions extérieures que peuvent subir les fibres kératiniques telles que par exemple le brushing, le brossage, les frottements et la transpiration.

[0017] La présente invention a également pour objet un procédé de coloration des fibres kératiniques comprenant l'application sur lesdites fibres de la composition ci-avant.

[0018] L'invention concerne également l'utilisation de cette composition pour la coloration des fibres kératiniques et en particulier des cheveux.

[0019] D'autres objets, caractéristiques, aspects et avantages de l'invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

[0020] Dans la présente description, et à moins d'une indication contraire :

- l'expression "au moins un" est équivalente à l'expression "un ou plusieurs" et peut y être substituée.

- l'expression "compris entre...et..." est équivalente à l'expression "allant de... à..." et peut y être substituée, et sous-entend que les bornes sont incluses.

- Par l'expression « supérieure à » et respectivement l'expression « inférieure à » au sens de la présente invention, on entend un intervalle ouvert strictement supérieur, respectivement strictement inférieur, et donc que les bornes ne sont pas incluses.

- Par « fibres kératiniques » selon la présente demande, 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.

- 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.

- 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 NH_2 ;

- un radical « *hydroxyalkyle* » désigne un radical alkyle tel que défini précédemment, ledit radical alkyle comprenant un groupement OH ;

- un radical « *alkylène* » désigne un groupe hydrocarboné saturé divalent en $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, linéaire ou ramifié, tel que méthylène, éthylène, ou propylène ;

- un radical « *cycloalkyle* » ou « *alicycloalkyle* » désigne un groupe hydrocarboné cyclique saturé mono ou polycyclique, 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 $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ 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, anthryle, phénanthryle et biphényle, étant entendu que le radical aryle peut être substitué par un ou plusieurs groupes $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ alkyle tel que méthyle, de préférence tolyle, xylyle, ou méthylnaphthyle, 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.

[0021] 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.

[0022] L'invention n'est pas limitée aux exemples illustrés. Les caractéristiques des

différents exemples peuvent notamment se combiner au sein de variantes non illustrées.

[0023] **Les polymères P**

La composition selon l'invention comprend au moins un polymère P comprenant des unités répétitives issues d'au moins un monomère répondant à la formule (I) telle que définie ci-dessus.

[0024] Dans cette formule:

- R^a représente de préférence un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle, de préférence un groupe méthyle ,
- R^b et R^c représentent de préférence un atome d'hydrogène,
- R^d représente de préférence un groupe méthyle, et
- L représente de préférence un groupe (C₁-C₄)alkylène, et plus préférentiellement L représente l'éthylène.

[0025] Selon un mode de réalisation préféré, le monomère de formule (I) est choisi parmi l'acrylate d'acétoacétoxyéthyle, le méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle, et leurs mélanges.

[0026] Le ou les polymères P peuvent être choisis parmi les homopolymères c'est-à-dire les polymères entièrement formés d'unités répétitives d'un seul monomère de formule (I), et les copolymères obtenus par copolymérisation d'au moins deux monomères dont l'un au moins est de formule (I).

[0027] Selon un mode de réalisation préféré, le ou les polymères P sont choisis parmi les copolymères dits « CP », obtenus par la polymérisation de :

- 0% à 99 % en poids, en particulier de 50 à 99% en poids, par rapport au poids total des monomères, d'au moins un monomère (A) choisi parmi l'acrylate de 2-éthylhexyle, le méthacrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate d'isobornyle, le méthacrylate d'isobornyle, et leurs mélanges ;
- 1 % à 20 % en poids, par rapport au poids total des monomères, d'au moins un monomère (B) de formule (I) telle que définie ci-avant ; et
- 0 % à 99 % en poids, en particulier 0% à 45% en poids, par rapport au poids total des monomères, d'au moins un monomère (C) choisi parmi les acrylates d'alkyles en C₁-C₄, les méthacrylates d'alkyles en C₁-C₄, les macromonomères siliconés, et leurs mélanges,

[0028] étant entendu que lesdits copolymères CP sont obtenus par polymérisation d'au moins un monomère (B) avec au moins un monomère (A) et/ou au moins un monomère (C).

[0029] Ledit copolymère CP peut être un copolymère statistique, alterné (bloc) ou à gradient.

[0030] De préférence, le copolymère CP est un copolymère statistique.

[0031] Au sens de la présente invention, par « copolymère statistique », il est entendu un copolymère formé de macromolécules dans lesquelles la distribution séquentielle des unités monomères (B), (A) si présentes, et (C) si présentes, obéit à des lois statistiques connues. En d'autres termes, dans un copolymère statistique, les différents monomères se suivent dans n'importe quel ordre. Les copolymères statistiques sont encore appelés copolymères aléatoires. Par exemple, la séquence d'un copolymère statistique, formé de monomères A et B, peut être la suivante A-A-B-A-B-B-B-B-A-A-B-A.

[0032] Le copolymère CP selon la présente invention est en particulier dénué d'unité monomérique différente des monomères (B), (A) et (C) définis ci-avant.

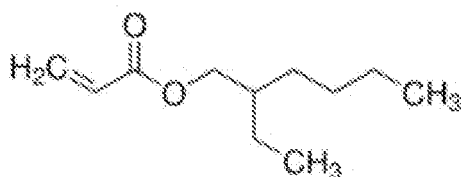
[0033] Monomère (A)

Comme mentionné ci-dessus, le copolymère CP selon l'invention peut comprendre au moins un monomère (A) choisi parmi l'acrylate de 2-éthylhexyle, le méthacrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate d'isobornyle, le méthacrylate d'isobornyle, et leurs mélanges.

[0034] Selon une première variante de l'invention, le copolymère CP selon l'invention ne comprend pas de monomère (A). En d'autres termes, le copolymère CP selon l'invention est alors constitué de monomère(s) (B) et de monomère(s) (C) tels que définis ci-dessus.

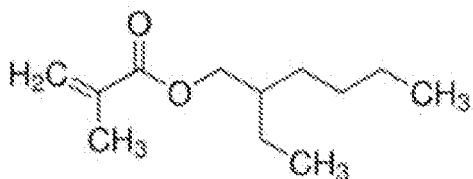
[0035] Selon une seconde variante de l'invention, le copolymère CP comprend de 50 % à 99 % en poids, et de préférence de 55 % à 95 % en poids, d'au moins un monomère (A) choisi parmi l'acrylate de 2-éthylhexyle, le méthacrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate d'isobornyle, le méthacrylate d'isobornyle, et leurs mélanges, par rapport au poids total des monomères.

[0036] L'acrylate de 2-éthylhexyle, encore appelé le 2-éthylhexyle prop-2-énoate, est un composé de formule brute $C_{11}H_{20}O_2$, et de formule semi-développée :



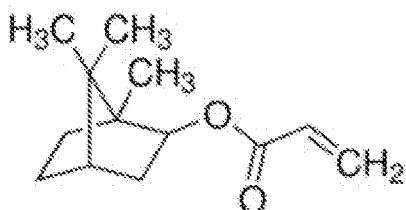
Comme acrylate de 2-éthylhexyle peut notamment être cité celui commercialisé sous la dénomination 2-Ethylhexyl acrylate par la Société Sigma-Aldrich.

[0037] Le méthacrylate de 2-éthylhexyle, encore appelé le 2-éthylhexyl 2-méthylprop-2-énoate, est un composé de formule brute $C_{12}H_{22}O_2$, et de formule développée :



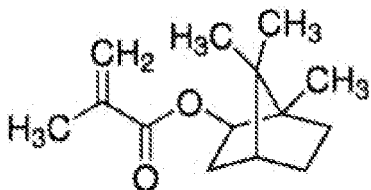
Comme méthacrylate de 2-éthylhexyle peut notamment être cité celui commercialisé sous la dénomination 2-Ethylhexyl methacrylate par la Société Sigma-Aldrich.

[0038] L'acrylate d'isobornyle est un composé de formule brute $C_{13}H_{20}O_2$, et de formule semi-développée :



Comme acrylate d'isobornyle peut notamment être cité celui commercialisé sous la dénomination Isobornyl acrylate par la Société Sigma-Aldrich.

[0039] Le méthacrylate d'isobornyle est un composé de formule brute $C_{14}H_{22}O_2$, et de formule développée :



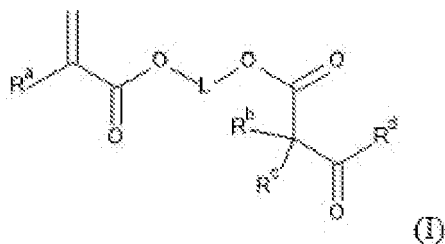
Comme méthacrylate d'isobornyle peut notamment être cité celui commercialisé sous la dénomination Isobornyl methacrylate par la Société Sigma-Aldrich.

[0040] De préférence, le monomère (A) est au moins l'acrylate de 2-éthylhexyle et/ou l'acrylate d'isobornyle.

[0041] Selon une troisième variante de l'invention, le copolymère CP comprend au moins un monomère (A) choisi parmi l'acrylate de 2-éthylhexyle, le méthacrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate d'isobornyle, le méthacrylate d'isobornyle, et leurs mélanges, en quantité inférieure à 50% par rapport au poids total des monomères, de préférence entre 0,01 et 49,9% par rapport au poids total des monomères.

[0042] Monomère (B)

Selon l'invention, le copolymère CP comprend de 1 % à 20 % en poids, et de préférence de 5 % à 15 % en poids, par rapport au poids total des monomères, d'au moins un monomère (B) de formule (I) :

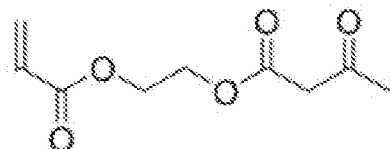


dans laquelle :

- R^a représente un atome d'hydrogène ou un groupe (C_1-C_4) alkyle, linéaire ou ramifié, de préférence R^a représente un groupe méthyle,
- R^b et R^c , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C_1-C_4) alkyle, linéaire ou ramifié, de préférence R^b et R^c représentent un atome d'hydrogène,
- R^d représente un groupe (C_1-C_4) alkyle, linéaire ou ramifié, de préférence R^d représente un groupe méthyle, et
- L représente un groupe (C_1-C_6) alkylène, linéaire ou ramifié, ou cycloalkylène, de préférence L représente un groupe (C_1-C_4) alkylène, en particulier l'éthylène.

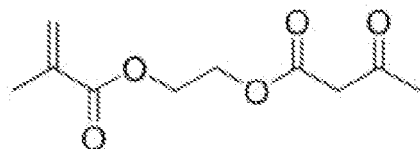
[0043] En particulier, le monomère (B) est choisi parmi l'acrylate d'acétoacétoxyéthyle, le méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle, et leurs mélanges et de préférence, le monomère (B) est le méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle.

[0044] L'acrylate d'acétoacétoxyéthyle est un composé de formule brute $C_9H_{12}O_5$, et de formule semi-développée :



Comme acrylate d'acétoacétoxyéthyle peut notamment être cité celui commercialisé sous la dénomination Butanoic acid, 3-oxo-,2-[(1-oxo-2-propen-1-yl)oxy]ethyl ester par la Société Alfa Chemistry.

[0045] Le méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle est un composé de formule brute $C_{10}H_{14}O_5$, et de formule semi-développée :



Comme méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle peut notamment être cité celui commercialisé sous la dénomination Eastman™ AAEM par la Société Eastman.

[0046] Monomère (C)

Selon l'invention, le copolymère comprend de 0 % à 99 % en poids d'au moins un monomère (C) choisi parmi les acrylates d'alkyles en C_1-C_4 , les méthacrylates

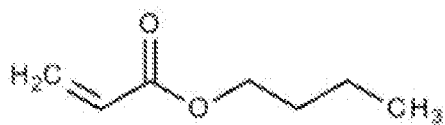
d'alkyles en C₁-C₄, les macromonomères siliconés, et leurs mélanges, par rapport au poids total des monomères.

[0047] Ainsi, selon une variante de l'invention, le copolymère CP selon l'invention ne comprend pas de monomère (C). En d'autres termes, le copolymère CP selon l'invention est alors constitué de monomère(s) (B) et de monomère(s) (A) tels que définis ci-dessus.

[0048] Parmi les acrylates d'alkyles en C₁-C₄ et les méthacrylates d'alkyles en C₁-C₄ utilisables en tant que monomères (C), on peut citer en particulier l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-propyle, l'acrylate d'isopropyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de tertio-butyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de n-propyle, le méthacrylate d'isopropyle, le méthacrylate de n-butyle, , le méthacrylate d'isobutyle, le méthacrylate de tertio-butyle et leurs mélanges.

[0049] De préférence, le monomère (C) est un acrylate d'alkyle en C₁-C₄, en particulier choisi parmi l'acrylate de butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de tertio-butyle.

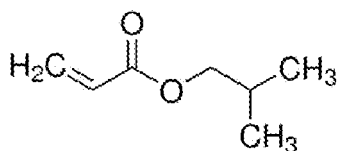
[0050] L'acrylate de butyle est un composé de formule brute C₇H₁₃O₂ et de formule semi-développée :



Comme acrylate de butyle peut notamment être cité celui commercialisé sous la dénomination Butyl acrylate par la Société Sigma Aldrich.

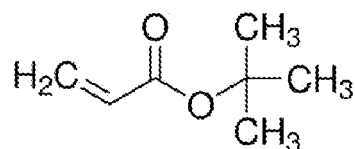
[0051] Selon un mode de réalisation préféré, le monomère (C) est au moins un monomère choisi parmi les acrylates d'alkyles en C₁-C₄ et/ou les méthacrylates d'alkyles en C₁-C₄, de préférence choisi parmi les acrylates d'alkyle en C₁-C₄, et plus préférentiellement le monomère (C) est au moins l'acrylate de butyle.

[0052] L'acrylate d'isobutyle est un composé de formule brute C₇H₁₂O₂ et de formule semi-développée :



Comme acrylate d'isobutyle peut notamment être cité celui commercialisé sous la dénomination isobutyl acrylate par la Société Sigma Aldrich.

[0053] L'acrylate de tertio-butyle est un composé de formule brute C₇H₁₂O₂ et de formule semi-développée :

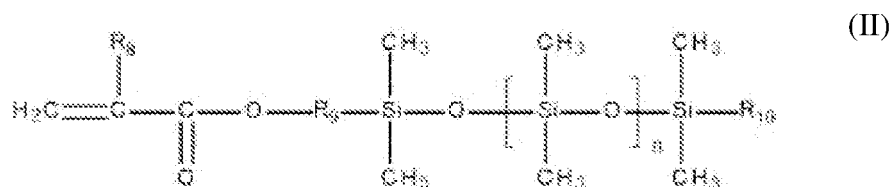


Comme acrylate de tertio-butyle peut notamment être cité celui commercialisé sous la dénomination tert-butyl acrylate par la Société Sigma Aldrich.

[0054] Selon un autre mode de réalisation préféré, le monomère (C) est au moins un macromonomère siliconé.

[0055] Par « macromonomère siliconé », on entend une macromolécule siliconée avec un groupe terminal qui lui permet d'agir comme un monomère. Les macromonomères siliconés apporteront une seule unité monomère à une chaîne de la macromolécule terminée.

[0056] Concernant les macromonomères siliconés, il peut en particulier s'agir des polydiméthylsiloxanes à groupement terminal monoacryloyloxy ou monométhacryloyloxy, et notamment ceux de formule (II) :



dans laquelle :

- R_8 désigne un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle, de préférence méthyle ;

- R_9 désigne un groupe hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, de préférence linéaire, ayant de 1 à 10 atomes de carbone et contenant éventuellement une ou deux liaisons éther -O- ; de préférence éthylène, propylène ou butylène ;

- R_{10} désigne un groupe alkyle linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 10 atomes de carbone, notamment de 2 à 8 atomes de carbone ; de préférence méthyle, éthyle, propyle, butyle ou pentyle ;

- n désigne un nombre entier allant de 1 à 300, préférentiellement allant de 3 à 200.

[0057] Il peut notamment s'agir de méthacrylates de polydiméthylsiloxanes et en particulier de ceux commercialisés sous la dénomination MCR-M17 par Gelest Inc. ou x-22-2475 et x-22-2426 par Shin Etsu.

[0058] Les macromonomères siliconés convenant tout particulièrement à l'invention présentent une masse moléculaire moyenne en poids (M_w) allant de 200 g.mol⁻¹ à 100000 g.mol⁻¹, et plus préférentiellement de 400 g.mol⁻¹ à 20000 g.mol⁻¹.

[0059] En particulier, le monomère (C) est au moins un macromonomère siliconé, plus particulièrement choisi parmi les macromonomères siliconés présentant une température de

transition vitreuse T_g inférieure ou égale à 25 °C, plus particulièrement comprise entre -100 °C et 25 °C, et de préférence comprise entre -90 °C et 0 °C.

- [0060] Selon un mode de réalisation préféré, le monomère (C) est au moins un polydiméthylsiloxane à groupement terminal mono(méth)acryloyloxy.
- [0061] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le copolymère CP comprend de 0 % à 45 % en poids d'au moins un monomère (C) choisi parmi les acrylates d'alkyles en C_1-C_4 , les méthacrylates d'alkyles en C_1-C_4 , les macromonomères siliconés, et leurs mélanges, par rapport au poids total des monomères, de préférence de 0 % à 45 % en poids d'au moins un monomère (C) choisi parmi les acrylates d'alkyles en C_1-C_4 , les méthacrylates d'alkyles en C_1-C_4 , les macromonomères siliconés, et leurs mélanges, par rapport au poids total des monomères, et au moins un monomère (A) tel que défini précédemment, plus préférentiellement 50% à 99% d'au moins un monomère (A) tel que défini précédemment.
- [0062] Selon un autre mode de réalisation particulièrement préféré de l'invention, le copolymère CP comprend de 80 % à 99% en poids d'au moins un monomère (C) choisi parmi les acrylates d'alkyles en C_1-C_4 et les méthacrylates d'alkyles en C_1-C_4 , et de préférence le copolymère CP comprend de 80 % à 90% en poids d'au moins un monomère (C) choisi parmi les acrylates d'alkyles en C_1-C_4 et les méthacrylates d'alkyles en C_1-C_4 par rapport au poids total des monomères, et pas de monomère (A) tel que défini précédemment.
- [0063] Un copolymère CP particulièrement préféré est obtenu par copolymérisation d'acrylate d'isobutyle, d'acrylate de tert-butyle et de méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle, de préférence dans un rapport massique acrylate d'isobutyle / acrylate de tert-butyle / méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle de 25/65/10.
- [0064] Selon un autre mode de réalisation préféré de l'invention, le copolymère CP comprend de 80 % à 99% en poids d'au moins un monomère (C) choisi parmi les macromonomères siliconés, et leurs mélanges avec des acrylates d'alkyles en C_1-C_4 ou avec des méthacrylates d'alkyles en C_1-C_4 , par rapport au poids total des monomères, de préférence 80 % à 99% en poids d'un mélange d'au moins un monomère (C) choisi parmi les macromonomères siliconés et d'au moins un monomère (C) choisi parmi les acrylates d'alkyles en C_1-C_4 et/ou les méthacrylates d'alkyles en C_1-C_4 , par rapport au poids total des monomères, plus préférentiellement le copolymère CP comprend 80 % à 99% en poids d'un mélange d'au moins un monomère (C) choisi parmi les macromonomères siliconés et d'au moins un monomère (C) choisi parmi les acrylates d'alkyles en C_1-C_4 et/ou les méthacrylates d'alkyles en C_1-C_4 , et pas de monomère (A) par rapport au poids total des monomères.
- [0065] Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, le copolymère CP comprend plus de 30% en poids d'au moins un monomère (C) choisi parmi les

acrylates d'alkyles en C₁-C₄, les méthacrylates d'alkyles en C₁-C₄, et de préférence CP comprend de 30.01 % à 99% en poids d'au moins un monomère (C) choisi parmi les acrylates d'alkyles en C₁-C₄, les méthacrylates d'alkyles en C₁-C₄ par rapport au poids total des monomères et au moins un monomère (A) tel que défini précédemment en une quantité non nulle et inférieure à 50% par rapport au poids total des monomères. Selon ce mode de réalisation, les monomères (C) désignent de préférence les acrylates d'alkyles en C₄, les méthacrylates d'alkyles en C₄ ou les mélanges d'acrylates d'alkyles en C₁-C₃ et/ou de méthacrylates d'alkyles en C₁-C₃ avec des acrylates d'alkyles en C₄ ou des méthacrylates d'alkyles en C₄.

[0066] Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, le copolymère CP comprend plus de 30% en poids d'au moins un monomère (C) choisi parmi les macromonomères siliconés et leurs mélanges avec des acrylates d'alkyles en C₁-C₄ ou avec des méthacrylates d'alkyles en C₁-C₄, par rapport au poids total des monomères, et de préférence CP comprend de 30.01 % à 99% en poids d'au moins un monomère (C) choisi parmi les macromonomères siliconés et leurs mélanges avec des acrylates d'alkyles en C₁-C₄ ou avec des méthacrylates d'alkyles en C₁-C₄, par rapport au poids total des monomères et au moins un monomère (A) tel que défini précédemment en une quantité non nulle et inférieure à 50% par rapport au poids total des monomères.

[0067] Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, le copolymère CP comprend plus de 45% et moins de 49% en poids d'au moins un monomère (C) choisi parmi les acrylates d'alkyles en C₁-C₄, les méthacrylates d'alkyles en C₁-C₄, les macromonomères siliconés, et leurs mélanges et de préférence CP comprend de 45.01 % à 48.99% en poids d'au moins un monomère (C) choisi parmi les acrylates d'alkyles en C₁-C₄, les méthacrylates d'alkyles en C₁-C₄ par rapport au poids total des monomères, et au moins un monomère (A) tel que défini précédemment en une quantité de 50 à 99% par rapport au poids total des monomères. Selon ce mode de réalisation, les monomères (C) désignent de préférence les acrylates d'alkyles en C₄, les méthacrylates d'alkyles en C₄ ou les mélanges d'acrylates d'alkyles en C₁-C₃ et/ou de méthacrylates d'alkyles en C₁-C₃ avec des acrylates d'alkyles en C₄ ou des méthacrylates d'alkyles en C₄.

[0068] De préférence, la composition selon l'invention comprend le ou les polymères P en une teneur totale allant de 1% à 30 % en poids, de préférence de 2 % à 20 % en poids, et plus préférentiellement allant de 5 % à 15 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

[0069] Selon un mode de réalisation préféré, la composition selon l'invention comprend le ou les polymères CP en une teneur totale allant de 1% à 30 % en poids, de préférence de 2 % à 20 % en poids, et plus préférentiellement allant de 5 % à 15 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

- [0070] Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, la composition selon l'invention comprend au moins un copolymère CP comprenant de 80 % à 90% en poids d'au moins un monomère (C) choisi parmi les acrylates d'alkyles en C₁-C₄ et les méthacrylates d'alkyles en C₁-C₄ par rapport au poids total des monomères et pas de monomère (A), en une teneur totale allant de 1% à 30 % en poids, de préférence de 2 % à 20 % en poids, et plus préférentiellement allant de 5 % à 15 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0071] Selon un mode de réalisation plus préféré, la composition selon l'invention comprend au moins un copolymère CP obtenu par copolymérisation d'acrylate d'isobutyle, d'acrylate de tert-butyle et de méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle, de préférence dans un rapport massique acrylate d'isobutyle / acrylate de tert-butyle / méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle de 25/65/10, en une teneur totale allant de 1% à 30 % en poids, de préférence de 2 % à 20 % en poids, et plus préférentiellement allant de 5 % à 15 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0072] **Les silicones non aminées**
La composition selon la présente invention comprend une ou plusieurs silicones non aminées, c'est-à-dire une ou plusieurs silicones différentes des silicones aminées. De telles silicones sont différentes des polymères P décrits ci-avant et des alcoxysilanes non aminés et de leurs oligomères décrits ci-après.
- [0073] De manière connue en soi, on désigne par « *silicone* » 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.
- [0074] On désigne par silicone aminée toute silicone comportant au moins un groupement amine primaire, secondaire, tertiaire et/ou au moins un groupement ammonium quaternaire.
- [0075] Les silicones non aminées susceptibles d'être utilisées peuvent être volatiles ou non volatiles.
- [0076] Les silicones non aminées susceptibles d'être utilisées peuvent être solubles ou insolubles dans la composition selon l'invention ; elles peuvent se présenter sous forme d'huile, de cire, de résine ou de gomme ; les huiles de silicone et les résines de silicone sont préférées.
- [0077] Les silicones sont notamment décrites en détail dans l'ouvrage de Walter NOLL "Chemistry and Technology of Silicones" (1968), Academie Press.

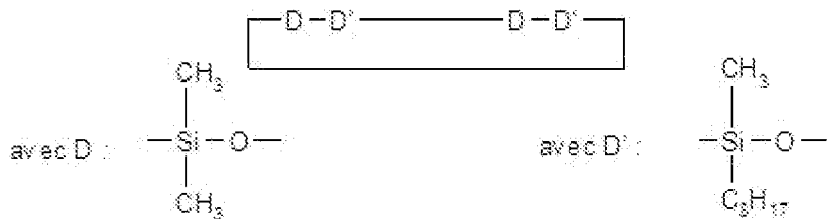
[0078] Les silicones volatiles peuvent être choisies parmi celles possédant un point d'ébullition compris entre 60 et 260°C (à pression atmosphérique), plus particulièrement parmi :

[0079] i) les polydialkylsiloxanes cycliques comportant de 3 à 7 atomes de silicium, de préférence 4 à 5, tels que

- l'octaméthylcyclotétrasiloxane et le décaméthylcyclopentasiloxane.

On peut citer les produits commercialisés sous le nom de "VOLATILE SILICONE 7207" par UNION CARBIDE ou "SILBIONE 70045 V 2" par RHODIA, "VOLATILE SILICONE 7158" par UNION CARBIDE, "SILBIONE 70045 V 5" par RHODIA.

- les cyclocopolymères du type diméthylsiloxane/méthylalkylsiloxane de structure chimique :



On peut citer la "SILICONE VOLATILE FZ 3109" commercialisée par la société UNION CARBIDE.

- les mélanges de silicones 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 ;

[0080] ii) les polydialkylsiloxanes linéaires ayant 2 à 9 atomes de silicium, qui possèdent généralement une viscosité inférieure ou égale à 5.10^{-6} m²/s à 25°C, tels que le décaméthyltétrasiloxane.

D'autres silicones entrant dans cette classe sont décrites dans l'article publié dans Cosmetics and toilettries, Vol. 91, Jan. 76, p. 27-32 - TODD & BYERS "Volatile Silicone fluids for cosmetics"; on peut citer le produit commercialisé sous la dénomination "SH 200" par la société TORAY SILICONE.

[0081] Parmi les silicones non volatiles, on peut citer, seul ou en mélange, les polydialkylsiloxanes et notamment les polydiméthylsiloxanes (PDMS), les polydiarylsiloxanes, les polyalkylarylsiloxanes, les gommes et les résines de silicone, ainsi que les organopolysiloxanes (ou polysiloxanes organomodifiés, ou encore silicones organomodifiées) qui sont des polysiloxanes comportant dans leur structure un ou plusieurs groupements organofonctionnels, généralement fixés par l'intermédiaire d'un groupe hydrocarboné, et de préférence choisi parmi les groupements aryle, les groupements alcoxy et les groupements polyoxyéthylénés, ou polyoxypropylénés.

[0082] Les silicones organomodifiées peuvent être des polydiarylsiloxanes, notamment des

polydiphénylsiloxanes, et des polyalkylarylsiloxanes fonctionnalisés par les groupes organofonctionnels mentionnés précédemment. Les polyalkylarylsiloxanes sont particulièrement choisis parmi les polydiméthyl/méthylphénylsiloxanes, les polydiméthyl / diphénylsiloxanes linéaires et/ou ramifiés.

[0083] Parmi les silicones organomodifiées, on peut citer les organopolysiloxanes comportant :

- des groupements polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène comportant éventuellement des groupements alkyle en C6-C24 tels que les diméthicone-copolyols, et notamment ceux commercialisés par la société DOW CORNING sous la dénomination DC 1248 ou les huiles SILWET® L 722, L 7500, L 77, L 711 de la société UNION CARBIDE; ou encore les alkyl(C12)-méthicone-copolyols, et notamment ceux commercialisés par la société DOW CORNING sous la dénomination Q2-5200;
- des groupements thiols, comme les produits commercialisés sous les dénominations "GP 72 A" et "GP 71" de GENESEE ;
- des groupements alcoylés, comme le produit commercialisé sous la dénomination "SILICONE COPOLYMER F-755" par SWS SILICONES et ABIL WAX® 2428, 2434 et 2440 par la société GOLDSCHMIDT ;
- des groupements hydroxylés, comme les polyorganosiloxanes à fonction hydroxyalkyle;
- des groupements acyloxyalkyle tels que les polyorganosiloxanes décrits dans le brevet US-A-4957732.
- des groupements anioniques du type acide carboxylique, comme par exemple décrits dans EP186507, ou du type alkyl-carboxylique comme le produit X-22-3701E de la société SHIN-ETSU; ou encore du type 2-hydroxyalkylsulfonate ou 2-hydroxyalkylthiosulfate, comme les produits commercialisés par la société GOLDSCHMIDT sous les dénominations "ABIL® S201" et "ABIL® S255".

[0084] Les silicones peuvent également être choisies parmi les polydialkylsiloxanes parmi lesquels on peut citer principalement les polydiméthylsiloxanes à groupements terminaux triméthylsilyl. Parmi ces polydialkylsiloxanes, on peut citer les produits commerciaux suivants :

- les huiles SILBIONE® des séries 47 et 70 047 ou les huiles MIRASIL® commercialisées par RHODIA telles que, par exemple l'huile 70 047 V 500 000;
- les huiles de la série MIRASIL® commercialisées par la société RHODIA;
- les huiles de la série 200 de la société DOW CORNING telles que la DC200 ayant viscosité 60 000 mm²/s ;
- les huiles VISCASIL® de GENERAL ELECTRIC et certaines huiles des séries SF (SF 96, SF 18) de GENERAL ELECTRIC.

[0085] On peut également citer les polydiméthylsiloxanes à groupements terminaux dimé-

thylsilanol connus sous le nom de dimethiconol (CTFA), tels que les huiles de la série 48 de la société RHODIA.

[0086] Dans cette classe de polydialkylsiloxanes, on peut également citer les produits commercialisés sous les dénominations "ABIL WAX® 9800 et 9801" par la société GOLDSCHMIDT qui sont des polydialkyl (C1-C20) siloxanes.

[0087] Des produits plus particulièrement utilisables conformément à l'invention sont des mélanges tels que :

[0088] - les mélanges formés à partir d'un polydiméthylsiloxane hydroxylé en bout de chaîne, ou dimethiconol (CTFA) et d'un polydiméthylsiloxane cyclique également appelé cyclométhicone (CTFA) tel que le produit Q2-1401 commercialisé par la société DOW CORNING.

[0089] Les polyalkylarylsiloxanes sont particulièrement choisis parmi les polydiméthyl/méthylphénylsiloxanes, les polydiméthyl /diphénylsiloxanes linéaires et/ou ramifiés de viscosité allant de 1.10^{-5} à $5.10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$ à 25°C .

[0090] Parmi ces polyalkylarylsiloxanes, on peut citer les produits commercialisés sous les dénominations suivantes :

- les huiles SILBIONE® de la série 70 641 de RHODIA;
- les huiles des séries RHODORSIL® 70 633 et 763 de RHODIA ;
- l'huile DOW CORNING 556 COSMETIC GRAD FLUID de DOW CORNING ;
- les silicones de la série PK de BAYER comme le produit PK20 ;
- les silicones des séries PN, PH de BAYER comme les produits PN1000 et PH1000 ;
- certaines huiles des séries SF de GENERAL ELECTRIC telles que SF 1023, SF 1154, SF 1250, SF 1265.

[0091] Les silicones peuvent également être choisies parmi les résines de silicones. De manière générale, par le terme « résine », on entend un composé dont la structure est tridimensionnelle. On appelle les « résines siliconées » également des « résines de silicone » ou « résines de siloxane ». Ainsi, au sens de la présente invention, une polydiméthylsiloxane n'est pas une résine siliconée.

[0092] La ou les résines siliconées selon l'invention peuvent être choisies parmi les résine siliconées ayant un poids moléculaire compris entre 300 et 100 000 g/mol, de préférence entre 300 et 50 000 g/mol, plus préférentiellement entre 300 et 30 000 g/mol. On entend par « poids moléculaire » poids moléculaire moyen (Mw).

[0093] La nomenclature des résines de silicone (également appelées résines de siloxanes ou résine siliconées) est connue sous le nom de "MDTQ", la résine étant décrite en fonction des différentes unités monomériques siloxane qu'elle comprend, chacune des lettres "MDTQ" caractérisant un type d'unité.

[0094] La lettre « M » représente l'unité Monofonctionnelle de formule $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$,

l'atome de silicium étant relié à un seul atome d'oxygène dans le polymère comprenant cette unité.

- [0095] La lettre « D » signifie une unité Difonctionnelle $R_1R_2SiO_{2/2}$ dans laquelle l'atome de silicium est relié à deux atomes d'oxygène
- [0096] La lettre « T » représente une unité Trifonctionnelle de formule $R_1SiO_{3/2}$.
- [0097] De telles résines sont décrites par exemple dans « Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 15, John et Wiley and Sons, New York, (1989), p. 265-270, et US 2,676,182, US 3,627,851, US 3,772,247, US 5,248,739 ou encore US 5,082,706, US 5,319,040, US 5,302, 685 et US 4,935,484.
- [0098] Dans les motifs M, D, T définis précédemment, R, à savoir R₁, R₂ et R₃, représente un radical hydrocarboné (notamment alkyle) ayant de 1 à 10 atomes de carbone, un groupe phényle, un groupe phénylalkyle ou encore un groupe hydroxyle.
- [0099] Enfin, la lettre « Q » signifie une unité Tétrafonctionnelle $SiO_{4/2}$ dans laquelle l'atome de silicium est lié à quatre atomes d'oxygènes eux-mêmes liés au reste du polymère.
- [0100] Diverses résines siliconées de propriétés différentes peuvent être obtenues à partir de ces différentes unités, les propriétés de ces polymères variant en fonction du type de monomères (ou unités), de la nature et du nombre du radical R, de la longueur de la chaîne polymérique, du degré de ramification et de la taille des chaînes pendantes.
- [0101] A titre de résines siliconées pouvant être utilisées dans les compositions selon l'invention on peut utiliser par exemple des résines siliconées de type MQ, de type T ou de type MQT.
- [0102] *Résines MQ :*
A titre d'exemple de résines siliconées de type MQ, on peut citer les alkylsiloxysilicates de formule $[(R_1)_3SiO_{1/2}]_x(SiO_2)_y$ (unités MQ) dans laquelle x et y sont des entiers allant de 50 à 80, et tel que le groupement R₁ représente un radical tel que défini précédemment, et de préférence est un groupement alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone, ou un groupe hydroxyle, de préférence, un groupe méthyl.
- [0103] Comme exemple de résines siliconées solides de type MQ de type triméthylsiloxysilicate on peut citer celles commercialisées sous la référence SR1000®, E 1 170-002® ou SS 4230® par la société General Electric, sous la référence TMS 803®, WACKER 803® et 804® par la société Wacker, sous la dénomination "KF-7312J®" par la société Shin-Etsu, "DC 749®", "DC 593®" par la société Dow Corning, sous la dénomination Silsoft 74 par la société Momentive Performance Materials .
- [0104] Comme résines siliconées comprenant des motifs MQ siloxysilicates, on peut également citer les résines phénylalkylsiloxysilicate, telle que la phénylpropyldiméthylsiloxysilicate (Silshine 151® commercialisée par la société General Electric). La préparation de telles résines est décrite notamment dans le brevet US5817302.
- [0105] *Résines T :*

A titre d'exemple de résines siliconées de type T, on peut citer les polysilsesquioxanes de formule $(\text{RSiO}_{3/2})_x$ (unités T) dans laquelle x est supérieur à 100 et tel que le groupement R est un groupement alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone, lesdites polysilsesquioxanes pouvant en outre comprendre des groupes terminaux Si-OH.

[0106] De préférence, on peut utiliser les résines polyméthylsilsesquioxanes dans lesquelles R représente un groupe méthyl, comme par exemple celles commercialisées:

- par la société Wacker sous la référence Resin MK® tels que la Belsil PMS MK® : polymère comprenant des unités répétitives $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ (unités T), pouvant aussi comprendre jusqu'à 1% en poids d'unités $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ (unités D) et présentant un poids moléculaire moyen d'environ 10000 g/mol, ou
- par la société SHIN-ETSU sous les références KR 220L® qui sont composées d'unités T de formule $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ et ont des groupes terminaux Si OH (silanol), sous la référence KR-242A® qui comprennent 98% d'unités T et 2% d'unités diméthyle D et ont des groupes terminaux Si-OH ou encore sous la référence KR 251® comprenant 88% d'unités T et 12% d'unités diméthyl D et ont des groupes terminaux Si-OH ou
- par la société GRANT INDUSTRIES sous la dénomination GRANRESIN PMSQ ID à 80% de polyméthylsilsesquioxane dans de l'isododécane.

[0107] *Résines MQT :*

A titre de résine comprenant des motifs MQT, on connaît notamment celles citées dans le document US 5 110 890.

[0108] Une forme préférée de résines de type MQT sont les résines MQT-propyl (également appelée MQTPr). De telles résines utilisables dans les compositions selon l'invention sont notamment celles décrites et préparées dans la demande WO 2005/075542.

[0109] La résine MQ-T-propyl comprend de préférence les unités :

- (i) $(\text{R1}_3\text{SiO}_{1/2})_a$
- (ii) $(\text{R2}_2\text{SiO}_{2/2})_b$
- (iii) $(\text{R3SiO}_{3/2})_c$ et
- (iv) $(\text{SiO}_{4/2})_d$

[0110] Avec R1, R2 et R3 représentant indépendamment un radical hydrocarboné (notamment alkyle) ayant de 1 à 10 atomes de carbone, un groupe phényl, un groupe phénylalkyl ou bien encore un groupe hydroxyle et de préférence un radical alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone ou un groupement phényl.

a, b, c et d étant des fractions molaires,

a étant compris entre 0,05 et 0,5,

b étant compris entre zéro et 0,3,

c étant supérieur à zéro,

d étant compris entre 0,05 et 0,6,

a + b + c + d = 1,

à condition que plus de 40 % en moles des groupements R3 de la résine de siloxane soient des groupements propyle.

[0111] De façon préférée la résine de siloxane comprend les unités :

(i) $(R1_3SiO_{1/2})_a$

(iii) $(R3SiO_{3/2})_c$ et

(iv) $(SiO_{4/2})_d$

Avec R1 et R3 représentant indépendamment un groupement alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone, R1 étant de préférence un groupement méthyle et R3 étant de préférence un groupement propyle,

a étant compris entre 0,05 et 0,5, de préférence entre 0,15 et 0,4,

c étant supérieur à zéro, de préférence entre 0,15 et 0,4,

d étant compris entre 0,05 et 0,6, de préférence entre 0,2 et 0,6, ou encore entre 0,2 et 0,55,

a + b + c + d = 1, et a, b, c et d étant des fractions molaires,

à condition que plus de 40 % en moles des groupements R3 de la résine de siloxane soient des groupements propyle.

[0112] Les résines de siloxane utilisables selon l'invention peuvent être obtenues par un procédé comprenant la réaction de :

A) une résine MQ comprenant au moins 80 % en moles d'unités $(R1_3SiO_{1/2})_a$ et $(SiO_{4/2})_d$

R1 représentant un groupement alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone, un groupement aryle, un groupement carbinol ou un groupement amino,

a et d étant supérieurs à zéro,

le rapport a/d étant compris entre 0,5 et 1,5 ; et

B) d'une résine de propyle T comprenant au moins 80 % en moles d'unités $(R3SiO_{3/2})_c$,

R3 représentant un groupement alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone, un groupement aryle, un groupement carbinol ou un groupement amino,

c étant supérieur à zéro,

à condition qu'au moins 40 % en moles des groupements R3 soient des groupements propyle,

où le ratio massique A/B est compris entre 95:5 et 15:85, de préférence le ratio massique A/B est de 30:70.

[0113] Avantageusement, le rapport massique A/B est compris entre 95:5 et 15:85. De préférence, le rapport A/B est inférieur ou égal à 70:30. Ces rapports préférés se sont avérés permettre des dépôts confortables.

[0114] De préférence, la composition selon l'invention comprend au moins une silicone non aminée choisie parmi les polydialkylsiloxanes, notamment les polydialkylsiloxanes

cycliques comportant de 3 à 7 atomes de silicium, les polydiméthylsiloxanes à groupements terminaux triméthylsilyl, les polydiméthylsiloxanes à groupements terminaux diméthylsilanol (dimethiconols) ; les résines de de silicones, notamment les résines de type MQ et les résines de type T, notamment les résines polyméthylsilses-quioxanes ; et leurs mélanges.

- [0115] De préférence, la composition selon l'invention comprend la ou les silicones non aminées en une teneur totale allant de 0,5% à 25 % en poids, plus préférentiellement de 1 % à 20% en poids, et plus préférentiellement encore de 2 % à 15 % en poids, par rapport au poids total de la composition .
- [0116] De préférence, la teneur totale en silicone(s) non aminée(s) choisie(s) parmi les polydialkylsiloxanes ; les résines de silicones notamment les résines de type MQ et les résines de type T, dans la composition va de 0,5% à 25 % en poids, plus préférentiellement de 1 % à 20 % en poids, et plus préférentiellement encore de 2 % à 15 % en poids, par rapport au poids total de la composition .
- [0117] De préférence, la teneur totale en silicone(s) non aminée(s) choisie(s) parmi les polydialkylsiloxanes cycliques comportant de 3 à 7 atomes de silicium, les polydiméthylsiloxanes à groupements terminaux triméthylsilyl, les polydiméthylsiloxanes à groupements terminaux diméthylsilanol (dimethiconols), les résines polyméthylsilses-quioxanes ; et leurs mélanges, dans la composition va de 0,5% à 25 % en poids, plus préférentiellement de 1 % à 20 % en poids, et plus préférentiellement encore de 2 % à 15 % en poids, par rapport au poids total de la composition .
- [0118] **Les agent colorants**
La composition selon l'invention comprend au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges.
- [0119] De préférence, la composition comprend au moins un pigment.
- [0120] *Les pigments*
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 %.
- [0121] 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.
- [0122] Ils peuvent être naturels, d'origine naturelle, ou non.
- [0123] Ces pigments peuvent se présenter sous forme de poudre ou de pâte pigmentaire. Ils peuvent être enrobés ou non enrobés.
- [0124] 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.

- [0125] 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.
- [0126] 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.
- [0127] Le pigment organique peut notamment être choisi parmi les composés nitroso, nitro, azo, xanthène, pyrène, quinoléine, quinoline, anthraquinone, triphénylméthane, fluorane, phtalocyanine, de type complexe métallique, isoindolinone, isoindoline, quinacridone, périnone, pérylène, dicétopyrrolopyrrole, indigo, thioindigo, dioxazine, triphénylméthane, quinophtalone.
- [0128] 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.
- [0129] À 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 :
- [0130] - JAUNE COSMENYL IOG : Pigment YELLOW 3 (CI 11710) ;
- [0131] - JAUNE COSMENYL G : Pigment YELLOW 1 (CI 11680) ;
- [0132] - ORANGE COSMENYL GR : Pigment ORANGE 43 (CI 71105) ;
- [0133] - ROUGE COSMENYL R : Pigment RED 4 (CI 12085) ;
- [0134] - CARMIN COSMENYL FB : Pigment RED 5 (CI 12490) ;
- [0135] - VIOLET COSMENYL RL : Pigment VIOLET 23 (CI 51319) ;
- [0136] - BLEU COSMENYL A2R : Pigment BLUE 15.1 (CI 74160) ;
- [0137] - VERT COSMENYL GG : Pigment GREEN 7 (CI 74260) ;
- [0138] - NOIR COSMENYL R : Pigment BLACK 7 (CI 77266).
- [0139] 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.

- [0140] 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.
- [0141] 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.
- [0142] 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).
- [0143] À titre d'exemples de laques, on peut citer le produit connu sous la dénomination suivante : D & C Red 7 (CI 15 850 :1).
- [0144] 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.
- [0145] 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.
- [0146] À 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. À 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).

- [0147] 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.
- [0148] Toujours à titre d'exemple de nacres, on peut citer également les particules comportant un substrat de borosilicate enrobé d'oxyde de titane.
- [0149] Des particules à substrat de verre revêtu d'oxyde de titane sont notamment vendues sous la dénomination METASHINE MC1080RY par la société TOYAL.
- [0150] 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.
- [0151] 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.

- [0152] 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.
- [0153] Ces particules peuvent présenter des formes variées, notamment être en forme de plaquettes ou globulaires, en particulier sphériques.
- [0154] 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.
- [0155] 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.
- [0156] 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.
- [0157] 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.
- [0158] Le matériau réfléchissant peut comporter une couche de métal ou d'un matériau métallique.
- [0159] 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.
- [0160] 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.
- [0161] 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.

- [0162] 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.
- [0163] 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.
- [0164] 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.
- [0165] 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.
- [0166] La taille du pigment utilisé dans la composition selon la présente invention est généralement comprise entre 10 nm et 200 µm, de préférence entre 20 nm et 80 µm, et plus préférentiellement entre 30 nm et 50 µm.
- [0167] Les pigments peuvent être dispersés dans la composition grâce à un agent dispersant.
- [0168] L'agent dispersant sert à protéger les particules dispersées contre leur agglomération ou floculation. Cet agent dispersant peut-être un tensioactif, un oligomère, un polymère ou un mélange de plusieurs d'entre eux, portant une ou des fonctionnalités ayant une affinité forte pour la surface des particules à disperser. En particulier, ils peuvent s'accrocher physiquement ou chimiquement à la surface des pigments. Ces dispersants présentent, en outre, au moins un groupe fonctionnel compatible ou soluble dans le milieu continu. En particulier, on utilise les esters de l'acide hydroxy-12 stéarique en particulier et d'acide gras en C8 à C20 et de polyol comme le glycérol, la diglycérine, tel que le stéarate d'acide poly(12-hydroxystéarique) de poids moléculaire d'environ 750g/mole tel que celui vendu sous le nom de Solsperse 21 000 par la société Avecia, le polygécryl-2 dipolyhydroxystéarate (nom CTFA) vendu sous la référence Dehymyls PGPH par la société Henkel ou encore l'acide polyhydroxystéarique tel que celui vendu sous la référence Arlacel P100 par la société Uniqema et leurs mélanges.

- [0169] 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.
- [0170] Les pigments utilisés dans la composition peuvent être traités en surface par un agent organique.
- [0171] Ainsi les pigments préalablement traités en surface utiles dans le cadre de l'invention sont des pigments qui ont subi totalement ou partiellement un traitement de surface de nature chimique, électronique, électro-chimique, mécano-chimique ou mécanique, avec un agent organique tel que ceux qui sont décrits notamment dans *Cosmetics and Toiletries*, Février 1990, Vol. 105, p. 53-64 avant d'être dispersés dans la composition conforme à l'invention. Ces agents organiques peuvent être par exemple choisis parmi les cires, par exemple la cire de carnauba et la cire d'abeille ; les acides gras, les alcools gras et leurs dérivés, tels que l'acide stéarique, l'acide hydroxystéarique, l'alcool stéarylique, l'alcool hydroxystéarylique, l'acide laurique et leurs dérivés ; les tensio-actifs anioniques ; les lécithines ; les sels de sodium, potassium, magnésium, fer, titane, zinc ou aluminium d'acides gras, par exemple le stéarate ou laurate d'aluminium ; les alcoxydes métalliques ; le polyéthylène ; les polymères (méth)acryliques, par exemple les polyméthylméthacrylates ; les polymères et copolymères contenant des motifs acrylates ; les alcanamines ; les composés siliconés, par exemple les silicones, notamment les polydiméthylsiloxanes, ; les composés organiques fluorés, par exemple les perfluoroalkyle éthers ; les composés fluoro-siliconés.
- [0172] 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.
- [0173] 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.
- [0174] De préférence, les pigments traités en surface sont recouverts par une couche organique.
- [0175] 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.
- [0176] 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.

- [0177] De préférence, on utilisera un agent organique lié aux pigments de manière covalente.
- [0178] 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.
- [0179] De préférence, les traitements en surface des pigments sont choisis parmi les traitements suivants :
- [0180] - un traitement PEG-Silicone comme le traitement de surface AQ commercialisé par LCW ;
- [0181] - un traitement Méthicone comme le traitement de surface SI commercialisé par LCW ;
- [0182] - un traitement Diméthicone comme le traitement de surface Covasil 3.05 commercialisé par LCW ;
- [0183] - un traitement Diméthicone / Triméthylsiloxysilicate comme le traitement de surface Covasil 4.05 commercialisé par LCW ;
- [0184] - un traitement Myristate de Magnésium comme le traitement de surface MM commercialisé par LCW ;
- [0185] - un traitement Dimyristate d'Aluminium comme le traitement de surface MI commercialisé par Miyoshi ;
- [0186] - un traitement Perfluoropolyméthylisopropyl éther comme le traitement de surface FHC commercialisé par LCW ;
- [0187] - un traitement Isostéaryl Sébacate comme le traitement de surface HS commercialisé par Miyoshi ;
- [0188] - un traitement Phosphate de Perfluoroalkyle comme le traitement de surface PF commercialisé par Daito ;
- [0189] - un traitement Copolymère acrylate / Diméthicone et Phosphate de Perfluoroalkyle comme le traitement de surface FSA commercialisé par Daito ;
- [0190] - un traitement Polyméthylhydrogène siloxane / Phosphate de Perfluoroalkyle comme le traitement de surface FS01 commercialisé par Daito ;
- [0191] - un traitement Copolymère Acrylate / Diméthicone comme le traitement de surface ASC commercialisé par Daito ;
- [0192] - un traitement Isopropyl Titanium Triisostéarate comme le traitement de surface ITT commercialisé par Daito ;
- [0193] - un traitement copolymère Acrylate comme le traitement de surface APD commercialisé par Daito ;
- [0194] - un traitement Phosphate de Perfluoroalkyle / Isopropyl Titanium Triisostéarate

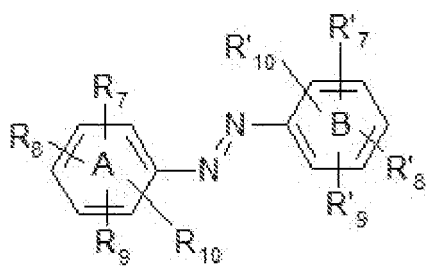
comme le traitement de surface PF + ITT commercialisé par Daito.

- [0195] Selon un mode de 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.
- [0196] 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 .
- [0197] Selon un mode de réalisation, l'agent dispersant et le ou les pigments sont présents en quantité (dispersant : pigment), selon un ratio pondéral, comprise entre 1 : 4 et 4 : 1, particulièrement entre 1,5 : 3,5 et 3,5 : 1 ou mieux entre 1,75 : 3 et 3 : 1.
- [0198] Le ou les agents dispersants peuvent donc avoir un squelette de silicone, tel que le polyéther de silicone et des dispersants de type amino-silicone. Parmi les agents dispersants appropriés, on peut citer :
- [0199] - 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,
- [0200] - les acrylates de silicone telles que Tego ® RC 902, Tego ® RC 922, Tego ® RC 1041, et Tego ® RC 1043, par commercialisée Evonik,
- [0201] - 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.
- [0202] Selon un mode de réalisation particulier, le ou les agents dispersants sont de type amino-silicone et sont cationiques.
- [0203] De préférence, le ou les pigment(s) est (sont) choisi(s) parmi les pigments minéraux, mixtes minéraux-organiques ou organiques.
- [0204] Dans une variante de l'invention, le ou les pigments sont des pigments organiques, préférentiellement des pigments organiques traités en surface par un agent organique choisi parmi les composés siliconés. Dans une autre variante de l'invention, le ou les pigments sont des pigments minéraux.
- [0205] De préférence, le ou les pigments sont choisis parmi les oxydes de fer, notamment rouge, brun ou noir. À titre d'exemple d'oxyde de fer, on peut citer l'oxyde de fer vendu par la société Sun Chemical sous la dénomination SunPuro® Red Iron Oxide.
- [0206] *Les colorant directs*
La composition selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs colorant(s) direct(s).

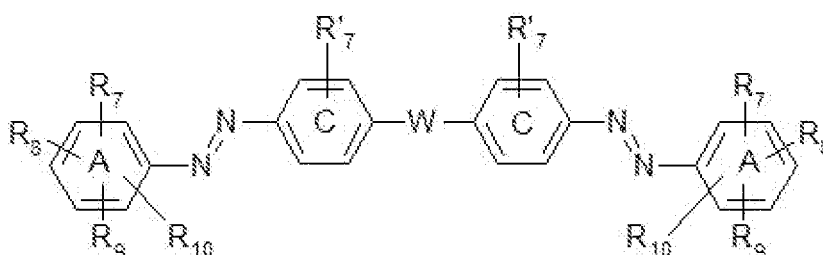
- [0207] Par « colorant direct », on entend des colorants naturels et/ou de synthèse, différents des colorants d'oxydation. Il s'agit de colorants qui vont diffuser superficiellement sur la fibre. Ils peuvent être ioniques, par exemple cationiques ou anioniques, ou non ioniques.
- [0208] Des exemples 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.
- [0209] Les colorants directs peuvent être choisis parmi les colorants directs anioniques. Les colorants directs anioniques de l'invention sont des colorants communément appelés colorants directs « acides » pour leur affinité avec les substances alcalines. Par colorants directs anioniques on entend tout colorant direct comportant dans sa structure au moins un substituant CO_2R ou SO_3R avec R désignant un atome d'hydrogène ou un cation provenant d'un métal ou d'une amine, ou un ion ammonium. Les colorants anioniques peuvent être choisis parmi les colorants directs nitrés acides, les colorants azoïques acides, les colorants aziniques acides, les colorants triarylméthaniques acides, les colorants indoaminiques acides, les colorants anthraquinoniques acides, les indigoïdes et les colorants naturels acides.
- [0210] À titre de colorants acides utiles à l'invention on peut citer les colorants de formules (XIX), (XIX'), (XX), (XX'), (XXI), (XXI'), (XXII), (XXII'), (XXIII), (XXIV), (XXV) et (XXVI) suivantes :

- [0211] a) les colorants azoïques anioniques diaryle de formule (XIX) ou (XIX') :

(XIX),



(XIX'),



- [0212] formules (XIX) et (XIX') dans lesquelles :
- [0213] - R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} , R'_7 , R'_8 , R'_9 et R'_{10} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement choisi parmi :
- [0214] - alkyle ;
- [0215] - alcoxy, alkylthio ;
- [0216] - hydroxy, mercapto ;
- [0217] - nitro, nitroso ;
- [0218] - $R^\circ-C(X)-X'$ -, $R^\circ-X'-C(X)-$, $R^\circ-X'-C(X)-X''$ - 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 ;
- [0219] - $(O)_2S(O)-$ -, $M+$ avec $M+$ représentant un atome d'hydrogène ou un contre-ion cationique ;
- [0220] - $(O)CO-$ -, $M+$ avec $M+$ tel que défini précédemment ;
- [0221] - $R''-S(O)_2-$ -, 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 ;
- [0222] - $R'''-S(O)_2-X'$ - avec R''' représentant un groupement alkyle, aryle éventuellement substitué, X' tel que défini précédemment ;
- [0223] - (di)(alkyl)amino ;
- [0224] - aryl(alkyl)amino éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi i) nitro ; ii) nitroso ; iii) $(O)_2S(O)-$ -, $M+$ et iv) alcoxy avec $M+$ tel que définis précédemment ;
- [0225] - hétéroaryle éventuellement substitué ; préférentiellement un groupement benzo-thiazolyle ;
- [0226] - cycloalkyle, notamment cyclohexyle ;
- [0227] - $Ar-N=N-$ 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 ;
- [0228] - ou alors deux groupements contigus R_7 avec R_8 ou R_8 avec R_9 ou R_9 avec R_{10} forment ensemble un groupement fusionné benzo A' ; et R'_7 avec R'_8 ou R'_8 avec R'_9 ou R'_9 avec R'_{10} forment ensemble un groupement fusionné benzo B' ; avec A' et B' éventuellement substitués par un ou plusieurs groupements 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) $R^\circ-X'-C(X)-X''$; x) $Ar-N=N-$ et xi) aryl(alkyl)amino éventuellement substitué ; avec $M+$, R° , X , X' , X'' et Ar tels que définis précédemment ;
- [0229] - W représente une liaison sigma σ , un atome d'oxygène, de soufre, ou un radical

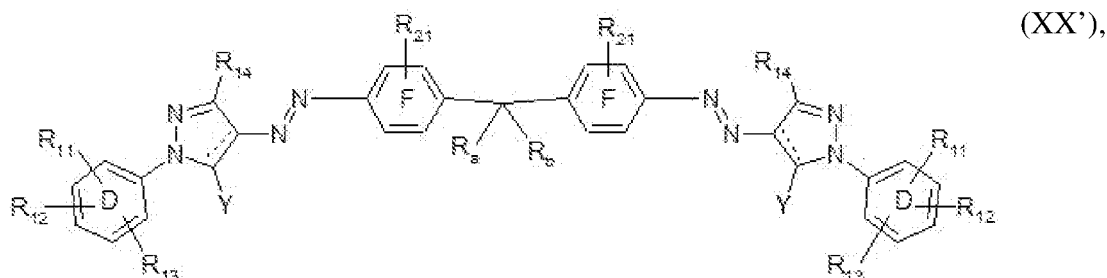
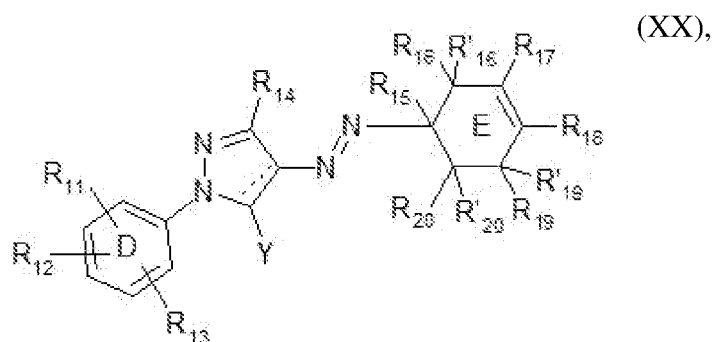
divalent i) $-NR-$ avec R tel que défini précédemment, ou ii) méthylène $-C(Ra)(Rb)-$ avec Ra et Rb identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupement aryle, ou alors Ra et Rb forment ensemble avec l'atome de carbone qui les porte un cycloalkyle spiro ; préférentiellement W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

[0230] étant entendu que les formules (XIX) et (XIX') 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.

[0231] À titre d'exemple de colorants de formule (XIX) 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;

[0232] et à titre d'exemple de colorants de formule (XIX') on peut citer : Acid Red 111, Acid Red 134, Acid yellow 38 ;

[0233] b) les colorants azo anioniques pyrrazolone de formule (XX) et (XX') :

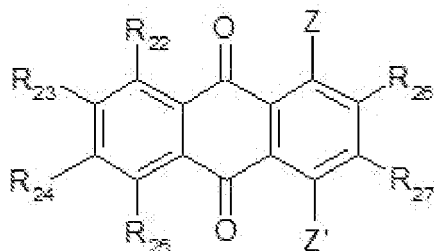


[0234] formules (XX) et (XX') dans lesquelles :

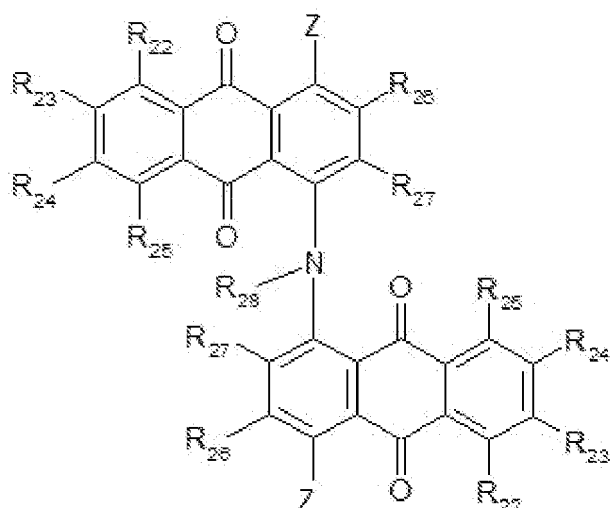
[0235] - R_{11} , R_{12} et R_{13} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène,

- d'halogène, un groupement alkyle ou $-(O)_2S(O)-$, M+ avec M+ tel que défini précédemment ;
- [0236] - R_{14} représente un atome d'hydrogène, un groupement alkyle ou un groupement $-C(O)O-$, M+ avec M+ tel que défini précédemment ;
- [0237] - R_{15} représente un atome d'hydrogène ;
- [0238] - R_{16} représente un groupement oxo auquel cas R'_{16} est absent, ou alors R_{15} avec R_{16} forment ensemble une double liaison ;
- [0239] - R_{17} et R_{18} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, ou un groupement choisi parmi :
- [0240] - $(O)_2S(O)-$, M+ avec M+ tel que défini précédemment ;
- [0241] - $Ar-O-S(O)_2-$ avec Ar représentant un groupement aryle éventuellement substitué ; préférentiellement un phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements alkyle ;
- [0242] - R_{19} et R_{20} , forment ensemble soit une double liaison, soit un groupement benzo D', éventuellement substitué ;
- [0243] - R'_{16} , R'_{19} et R'_{20} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle, ou hydroxy ;
- [0244] - R_{21} représente un atome d'hydrogène, un groupement alkyle, ou alcoxy ;
- [0245] - Ra et Rb identiques ou différents, sont tels que définis précédemment, préférentiellement Ra représente un atome d'hydrogène et Rb représente un groupement aryle ;
- [0246] - Y représente soit un groupement hydroxy soit un groupement oxo ;
- [0247] - ~~~~~ représente une simple liaison lorsque Y est groupement oxo ; et représente une double liaison lorsque Y représente un groupement hydroxy ;
- [0248] étant entendu que les formules (XX) et (XX') 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 ;
- [0249] À titre d'exemple de colorants de formule (XX) on peut citer : Acid Red 195, Acid Yellow 23, Acid Yellow 27, Acid Yellow 76, et à titre d'exemple de colorants de formule (XX') on peut citer : Acid Yellow 17 ;
- [0250] c) les colorants anthraquinones de formule (XXI) et (XXI') :

(XXI),



(XXI'),



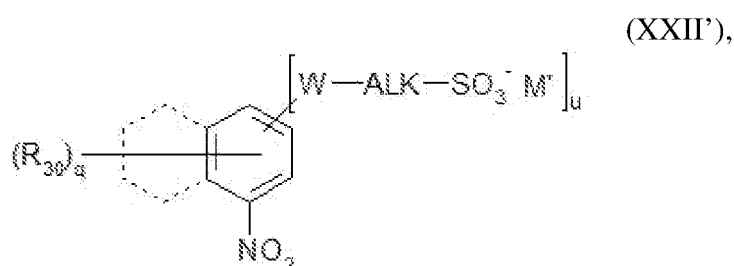
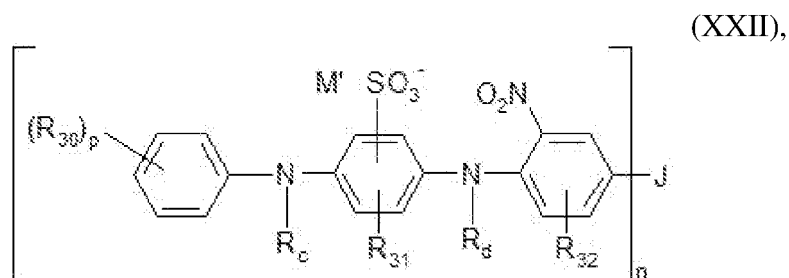
- [0251] formules (XXI) et (XXI') dans lesquelles :
- [0252] - R_{22} , R_{23} , R_{24} , R_{25} , R_{26} et R_{27} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, d'halogène, ou un groupement choisi parmi :
- [0253] - alkyle ;
- [0254] - hydroxy, mercapto ;
- [0255] - alcoxy, alkylthio ;
- [0256] - 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 ;
- [0257] - aryl(alkyl)amino éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi alkyle et $(O)_2S(O^-)$ -, M^+ avec M^+ tel que défini précédemment ;
- [0258] - (di)(alkyl)amino ;
- [0259] - (di)(hydroxyalkyl)amino
- [0260] - $(O)_2S(O^-)$ -, M^+ avec M^+ tel que défini précédemment ;
- [0261] - 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 :
- [0262] - alkyle ;
- [0263] - polyhydroxyalkyle tel que l'hydroxyéthyle ;
- [0264] - 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 ;
- [0265] - cycloalkyle, notamment cyclohexyle ;

[0266] - Z représente un groupement choisi parmi hydroxy et $\text{NR}'_{28}\text{R}'_{29}$ 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 ;

[0267] étant entendu que les formules (XXI) et (XXI') comprennent au moins un radical sulfonate $(\text{O})_2\text{S}(\text{O}-)$, M^+ ou un radical carboxylate $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$, M^+ ; préférentiellement sulfonate de sodium;

[0268] À titre d'exemple de colorants de formule (XXI) 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 (XXI') on peut citer : Acid Black 48 ;

[0269] d) les colorants nitrés de formule (XXII), (XXII') :



[0270] formules (XXII) et (XXII') dans lesquelles :

[0271] - R_{30} , R_{31} et R_{32} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, d'halogène, ou un groupement choisi parmi :

[0272] - alkyle ;

[0273] - alcoxy éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy, alkylthio éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy ;

[0274] - hydroxy, mercapto ;

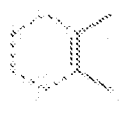
[0275] - nitro, nitroso ;

[0276] - polyhalogénoalkyle ;

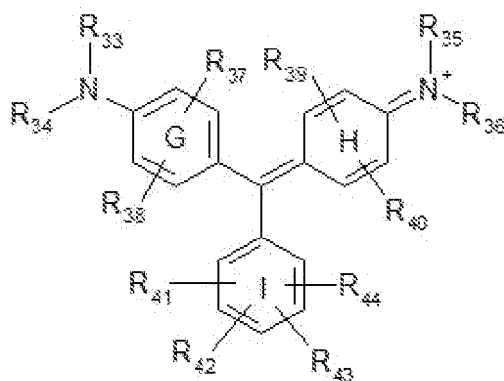
[0277] - $\text{R}^\circ-\text{C}(\text{X})-\text{X}'$ -, $\text{R}^\circ-\text{X}'-\text{C}(\text{X})$ -, $\text{R}^\circ-\text{X}'-\text{C}(\text{X})-\text{X}''$ - avec R° ; X , X' et X'' tels que définis précédemment ;

[0278] - $(\text{O})_2\text{S}(\text{O}-)$, M^+ avec M^+ tel que défini précédemment ;

[0279] - $(\text{O})\text{CO}-$, M^+ avec M^+ tel que défini précédemment ;

- [0280] - (di)(alkyl)amino ;
- [0281] - (di)(hydroxyalkyl)amino ;
- [0282] - hétérocycloalkyle tel que pipéridino, pipérazino ou morpholino ; particulièrement R_{30} , R_{31} et R_{32} représentent un atome d'hydrogène ;
- [0283] - R_c et R_d , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle ;
- [0284] - W est tel que défini précédemment ; W représente particulièrement un groupement $-NH-$;
- [0285] - ALK représente un groupement alkylène divalent linéaire ou ramifié, en C_1-C_6 ; particulièrement ALK représente un groupement $-CH_2-CH_2-$;
- [0286] - n vaut 1 ou 2 ;
- [0287] - p représente un entier compris inclusivement entre 1 et 5 ;
- [0288] - q représente un entier compris inclusivement entre 1 et 4 ;
- [0289] - u vaut 0 ou 1 ;
- [0290] - lorsque n vaut 1, J représente un groupement nitro, ou nitroso ; particulièrement nitro ;
- [0291] - lorsque n vaut 2, J représente un atome d'oxygène, de soufre, ou un radical divalent $-S(O)_m-$ avec m représentant un entier 1 ou 2 ; préférentiellement J représente un radical $-SO_2-$;
- [0292] - M' représente un atome d'hydrogène ou un contre-ion cationique ;
- [0293] -  présent ou absent représente un groupement benzo éventuellement substitué par un ou plusieurs groupement R_{30} tel que défini précédemment,
- [0294] étant entendu que les formules (XXII) et (XXII') comprennent au moins un radical sulfonate $(O)_2S(O)-$, $M+$ ou un radical carboxylate $-C(O)O-$, $M+$; préférentiellement sulfonate de sodium.
- [0295] À titre d'exemple de colorants de formule (XXII) on peut citer : Acid Brown 13 ; Acid Orange 3 ; à titre d'exemple de colorants de formule (XXII') on peut citer : Acid Yellow 1, Sel de sodium de l'acide 2,4-dinitro-1-naphtol-7-sulfonique, Acide 2-pipéridino 5-nitro benzène sulfonique, Acide 2(4'-N,N(2''-hydroxyéthyl)amino-2'-nitro)aniline éthane sulfonique, Acide 4-β-hydroxyéthylamino-3-nitrobenzène sulfonique; EXT D&C yellow 7 ;
- [0296] e) les colorants triarylméthane de formule (XXIII) :

(XXIII),



[0297] formule (XXIII) dans laquelle :

[0298] - 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 ;

[0299] - 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 :

[0300] - alkyle ;

[0301] - alcoxy, alkylthio ;

[0302] - (di)(alkyl)amino ;

[0303] - hydroxy, mercapto ;

[0304] - nitro, nitroso ;

[0305] - $R^{\circ}-C(X)-X'-$, $R^{\circ}-X'-C(X)-$, $R^{\circ}-X'-C(X)-X''-$ 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 ;

[0306] - $(O)_2S(O)-$, $M+$ avec $M+$ représentant un atome d'hydrogène ou un contre-ion cationique ;

[0307] - $(O)CO-$, $M+$ avec $M+$ tel que défini précédemment ;

[0308] - ou alors deux groupements contigus R_{41} avec R_{42} ou R_{42} avec R_{43} ou R_{43} avec R_{44} forment ensemble un groupement fusionné benzo : I' ; avec I' éventuellement substitués par un ou plusieurs groupements choisi parmi i) nitro ; ii) nitroso ; iii) $(O)_2S(O)-$, $M+$; 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 ;

[0309] 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

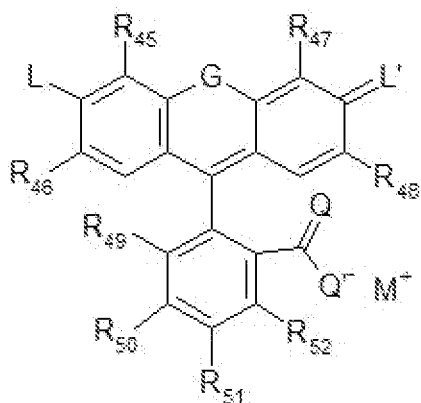
par un groupement $(O)_2S(O)^-$;

[0310] étant entendu qu'au moins un des cycle G, H, I ou I' comprennent au moins un radical sulfonate $(O)_2S(O)^-$ ou un radical carboxylate $-C(O)O^-$; préférentiellement sulfonate.

[0311] À titre d'exemple de colorants de formule (XXIII) on peut citer : Acid Blue 1 ; Acid Blue 3 ; Acid Blue 7, Acid Blue 9 ; Acid Violet 49 ; Acid green 3 ; Acid green 5 ; Acid Green 50.

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

(XXIV),



[0313] formule (XXIV) dans laquelle :

[0314] - R_{45} , R_{46} , R_{47} et R_{48} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un atome d'halogène ;

[0315] - R_{49} , R_{50} , R_{51} et R_{52} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, d'halogène, ou un groupement choisi parmi :

[0316] - alkyle ;

[0317] - alcoxy, alkylthio ;

[0318] - hydroxy, mercapto ;

[0319] - nitro, nitroso ;

[0320] - $(O)_2S(O)^-$, M^+ avec M^+ représentant un atome d'hydrogène ou un contre-ion cationique ;

[0321] - $(O)CO^-$, M^+ avec M^+ tel que défini précédemment ;

[0322] particulièrement R_{49} , R_{50} , R_{51} et R_{52} représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène ;

[0323] - 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 ;

[0324] - 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 ;

[0325] - 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 ;

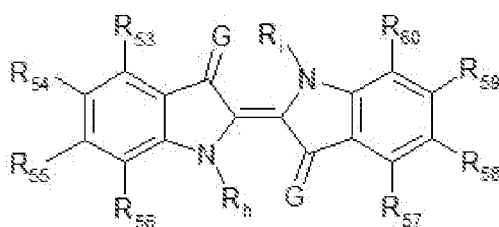
[0326] - Q et Q' , identiques ou différents, représentent un atome d'oxygène ou de soufre ; particulièrement Q et Q' représentent un atome d'oxygène ;

[0327] - $M+$ est tel que défini précédemment.

[0328] À titre d'exemple de colorants de formule (XXIV) on peut citer : Acid Yellow 73 ; Acid Red 51 ; Acid Red 52, Acid Red 87 ; Acid Red 92 ; Acid Red 95 ; Acid Violet 9 ;

[0329] g) les colorants dérivés d'indole de formule (XXV) :

(XXV),



[0330] formule (XXV) dans laquelle :

[0331] - R_{53} , R_{54} , R_{55} , R_{56} , R_{57} , R_{58} , R_{59} et R_{60} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement choisi parmi :

[0332] - alkyle ;

[0333] - alcoxy, alkylthio ;

[0334] - hydroxy, mercapto ;

[0335] - nitro, nitroso ;

[0336] - $R^\circ-C(X)-X'$ -, $R^\circ-X'-C(X)-$, $R^\circ-X'-C(X)-X''$ - 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 ;

[0337] - $(O)_2S(O)-$, $M+$ avec $M+$ représentant un atome d'hydrogène ou un contre-ion cationique ;

[0338] - $(O)CO-$, $M+$ avec $M+$ tel que défini précédemment ;

[0339] - 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 ;

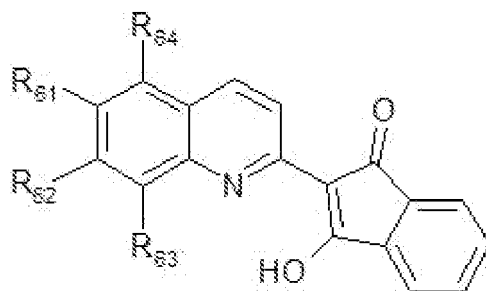
[0340] - R_i et R_h , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle ;

[0341] étant entendu que la formule (XXIII) comprend au moins un radical sulfonate $(O)_2S(O)-$, $M+$ ou un radical carboxylate $-C(O)O-$, $M+$; préférentiellement sulfonate de sodium.

[0342] À titre d'exemple de colorants de formule (XXV) on peut citer : Acid Blue 74 ;

[0343] h) les colorants dérivés de quinoléine de formule (XXVI) :

(XXVI),



[0344] formule (XXVI) dans laquelle :

[0345] - R₆₁ représente un atome d'hydrogène, d'halogène ou un groupement alkyle ;

[0346] - 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 ;

[0347] 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 ;

[0348] étant entendu que la formule (XXVI) comprend au moins un radical sulfonate (O)₂S(O)-, M⁺ préférentiellement sulfonate de sodium.

[0349] À titre d'exemple de colorants de formule (XXVI) on peut citer : Acid Yellow 2, Acid Yellow 3 et Acid Yellow 5.

[0350] 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.

[0351] De préférence, les colorants directs sont choisis parmi les colorants directs anioniques.

[0352] Avantageusement, le ou les agent(s) colorant(s) tels que définis précédemment sont présents en une teneur totale allant de 0,001 à 20% en poids, de préférence de 0,01 à 15% en poids, plus préférentiellement de 0,1 à 10% en poids, mieux de 0,5% à 10% en poids, et encore mieux de 1% à 10% en poids, par rapport au poids total de la composition.

[0353] Selon un mode de réalisation préféré, le ou les agents colorants sont choisis parmi les pigments.

[0354] Le ou les pigment(s) peuvent être présents en une teneur totale allant de 0,001 à 20%

en poids, de préférence de 0,01 à 15% en poids, plus préférentiellement de 0,1 à 10% en poids, mieux de 0,5 à 10% en poids, et encore mieux de 1% à 10% en poids, par rapport au poids total de la composition.

[0355] **Les huiles hydrocarbonées**

La composition selon l'invention peut comprendre en outre au moins une huile hydrocarbonée.

[0356] Par « *huile* », on entend un composé non aqueux, non miscible à l'eau, liquide à température ambiante (20 °C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg).

[0357] Par « *huile hydrocarbonée* », on entend une huile formée essentiellement, voire constituée, d'atomes de carbone et d'hydrogène, et éventuellement d'atomes d'oxygène, d'azote, et ne contenant pas d'atome de silicium ou de fluor. Elle peut contenir des groupes alcool, ester, éther, acide carboxylique, amine et/ou amide.

[0358] En particulier, la composition peut comprendre au moins une huile hydrocarbonée choisie parmi :

- les huiles hydrocarbonées en C₈-C₁₆, et notamment :

- les alcanes ramifiés en C₈-C₁₆ comme les isoalcanes en C₈-C₁₆, de préférence en C₈-C₁₄ (appelées aussi isoparaffines) comme l'isododécane (encore appelé 2,2,4,4,6-pentaméthylheptane), l'isodécane, et par exemple les huiles vendues sous les noms commerciaux d'Isopars ou de Permetyls,

- les alcanes linéaires en C₈-C₁₆, par exemple tels que le n-dodécane (C₁₂) et le n-tétradécane (C₁₄) vendus par Sasol respectivement sous les références Parafol 12-97 et Parafol 14-97, ainsi que leurs mélanges, le mélange undécane-tridécane, les mélanges de n-undécane (C₁₁) et de n-tridécane (C₁₃) obtenus aux exemples 1 et 2 de la demande WO2008/155059 de la Société Cognis, et leurs mélanges,

- les esters à chaîne courte en C₃-C₈ (ayant de 3 à 8 atomes de carbone au total), tels que l'acétate d'éthyle, l'acétate de méthyle, l'acétate de propyle et l'acétate de butyle ;

- les huiles hydrocarbonées d'origine végétale, telles que les triglycérides constitués d'esters d'acides gras et de glycérol dont les acides gras peuvent avoir des longueurs de chaînes variées de C₄ à C₂₄, ces dernières pouvant être linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées ; ces huiles sont notamment des triglycérides d'acide heptanoïque ou d'acide octanoïque, ou bien encore les huiles de germe de blé, de tournesol, de pépins de raisin, de sésame, de maïs, d'abricot, de ricin, de karité, d'avocat, d'olive, de soja, d'amande douce, de palme, de colza, de coton, de noisette, de macadamia, de jojoba, de luzerne, de pavot, de potimarron, de sésame, de courge, de colza, de cassis, d'onagre, de millet, d'orge, de quinoa, de seigle, de carthame, de bancoulier, de passiflore, de rosier muscat ; le beurre de karité ; ou encore les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stéarinerie Dubois,

- les éthers de synthèse ayant de 10 à 40 atomes de carbone,
- les hydrocarbures linéaires ou ramifiés comprenant plus de 16 atomes de carbone, d'origine minérale ou synthétique en particulier la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné en particulier le Parleam®, le squalane, les huiles de paraffine, et leurs mélanges,
- les esters de synthèse comme les huiles de formule R_1COOR_2 dans laquelle R_1 représente le reste d'un acide gras linéaire ou ramifié comportant de 1 à 40 atomes de carbone et R_2 représente une chaîne hydrocarbonée notamment ramifiée contenant de 1 à 40 atomes de carbone à condition que la somme des nombres d'atomes de carbone dans R_1 et R_2 soit supérieure ou égale à 10, comme par exemple l'huile de Purcellin (octanoate de cétostéaryle), le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, les benzoates d'alcools en C_{12} à C_{15} , le laurate d'hexyle, l'adipate de diisopropyle, l'isononanoate d'isononyle, le palmitate de 2-éthyl-hexyle, l'isostéarate d'isostéaryle, le laurate de 2-hexyl-décyle, le palmitate de 2-octyl-décyle, le myristate de 2-octyl-dodécyle, des heptanoates, octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcools comme le dioctanoate de propylène glycol ; les esters hydroxylés comme le lactate d'isostéaryle, le malate de di-isostéaryle, le lactate de 2-octyl-dodécyle ; les esters de polyols et les esters du pentaérythritol,
- les alcools gras liquides à température ambiante à chaîne carbonée ramifiée et/ou insaturée ayant de 12 à 26 atomes de carbone comme l'octyl dodécanol, l'alcool isostéarylique, l'alcool oléique, le 2-hexyldécanol, le 2-butyloctanol, et le 2-undécylpentadécanol.

[0359] De préférence, l'huile hydrocarbonée présente dans les compositions selon la présente invention est apolaire, elle est formée uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène.

[0360] De préférence, l'huile hydrocarbonée est choisie parmi :

- les huiles hydrocarbonées en C_8 - C_{16} , et plus préférentiellement parmi les alcanes ramifiés en C_8 - C_{14} tels que l'isododécane, l'isodécane ;
- les esters à chaîne courte en C_3 - C_8 tels que l'acétate d'éthyle, l'acétate de méthyle, l'acétate de propyle et l'acétate de butyle ;
- et leurs mélanges.

[0361] De préférence, la teneur totale en huile(s) hydrocarbonée(s) dans la composition va de 5% à 80% en poids, de préférence de 10% à 75 % en poids, plus préférentiellement de 20% à 70 % en poids, et mieux de 35 à 65% en poids par rapport au poids total de la composition.

[0362] De préférence, la teneur totale en huile(s) hydrocarbonée(s) choisie parmi les alcanes ramifiés en C_8 - C_{14} , les esters à chaîne courte en C_3 - C_8 et leurs mélanges va de 5% à 80% en poids, de préférence de 10% à 75 % en poids, plus préférentiellement de 20% à

70 % en poids, et mieux de 35 à 65% en poids par rapport au poids total de la composition.

[0363] **Les alcools**

La composition selon l'invention peut comprendre en outre au moins un alcool différent des alcools gras choisi parmi les monoalcools et les polyols.

[0364] À titre de monoalcools, on peut utiliser les alcanols en C₁-C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol.

[0365] A titre de polyols, on peut utiliser le glycérol, le propylèneglycol, l'éthylèneglycol, le pentaérythritol, le triméthylolpropane, le 1,3-propanediol, le pentane-1,2-diol, le caprylyl glycol (octane-1,2-diol), le butylène glycol, l'isoprène glycol, le pentylène glycol, l'hexylène glycol, le glycérol, les polyglycérols, tels que les oligomères du glycérol comme le diglycérol, les polyéthylènes glycols, et leurs mélanges.

[0366] De préférence, le ou les alcools sont choisis parmi l'éthanol, l'hexylène glycol, et leurs mélanges.

[0367] De préférence, la teneur totale en alcool(s) dans la composition va de 5% à 60% en poids, de préférence de 10% à 50 % en poids, plus préférentiellement de 15% à 40 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

[0368] La composition peut se présenter notamment sous forme de suspension, de dispersion, de gel, d'émulsion, notamment émulsion huile-dans-eau (H/E) ou eau-dans-huile (E/H), ou multiple (E/H/E ou polyol/H/E ou H/E/H), sous forme de crème, de mousse, de stick, de dispersion de vésicules notamment de lipides ioniques ou non, de lotion biphasé ou multiphasé.

[0369] La composition selon l'invention peut être aqueuse ou anhydre.

[0370] De préférence, la composition selon l'invention est anhydre.

[0371] Par « composition anhydre », on entend une composition comprenant une teneur en eau inférieure à 5% en poids, de préférence inférieure à 3% en poids, par rapport au poids de la composition. De préférence, cette teneur en eau est inférieure à 1% en poids, mieux inférieure à 0,5%, voire inférieure à 0,3% en poids, par rapport au poids de la composition. Plus particulièrement, elle ne comprend pas d'eau (0%).

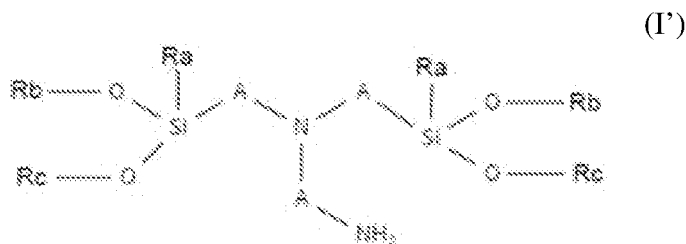
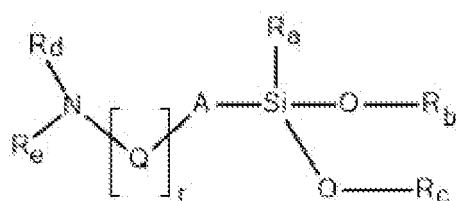
[0372] En particulier ladite composition anhydre ne comprend pas d'eau ajoutée lors de sa préparation, l'eau résiduelle éventuellement présente pouvant provenir des matières premières mises en œuvre lors de la préparation.

[0373] **Les alcoxysilanes**

La composition selon l'invention peut comprendre en outre un ou plusieurs alcoxysilanes.

[0374] Selon un mode de réalisation préféré la composition comprend au moins un alcoxysilane choisi parmi les composés de formule (I), (I') ou (II) ci-après, leurs oligomères et/ou leurs mélanges.

[0375] Les composés de formule (I) ou (I') sont de formules suivantes :



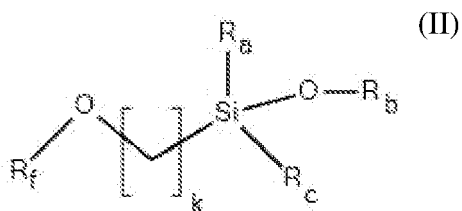
dans lesquelles :

- 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 méthyle, 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 aryle ayant de 6 à 12 atomes de carbone ;
- Rb et Rc ; 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, notamment un groupe éthyle, 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.

[0376] Parmi les alcoxysilanes de formule (I), leurs oligomères et/ou leurs mélanges, on peut notamment citer le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES), le 3-aminopropylméthyldiéthoxysilane (APMDES), le 3-ureidopropyltriméthoxysilane et

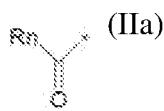
le N-cyclohexylaminométhyl triéthoxysilane.

- [0377] 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.
- [0378] Les composés de formule (I) peuvent également désigner le DYNASYLAN SIVO 210 ou le DYNASYLAN 1505 vendus par la société EVONIK.
- [0379] Le 3-ureidopropyltriméthoxysilane peut par exemple être acheté auprès de la société Gelest sous la dénomination SIU9058.0.
- [0380] Le N-cyclohexylaminométhyl triéthoxysilane peut par exemple être acheté auprès de la société WACKER sous la dénomination GENIOSIL XL 926.
- [0381] Parmi les alcoxysilanes de formule (I'), leurs oligomères et/ou leurs mélanges, on peut notamment citer le N,N-Bis[3-(triméthoxysilyl)propyl]éthylènediamine (CAS RN : 74956-86-8), le N1,N1-Bis[3-(triéthoxysilyl)propyl]-1,2-éthanediamine (CAS RN : 457065-96-2), le 1,2-éthanediamine, N1-[3-(triéthoxysilyl)propyl]-N1-[3-(triméthoxysilyl)propyl]- (CAS RN : 1638528-78-5), et leurs mélanges.
- [0382] De préférence, le ou les alcoxysilanes de formule (I) sont choisis parmi les composés de formule (I) pour lesquels:
- 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 méthyle, 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 éthyle ;
 - 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.
- [0383] Plus préférentiellement, le ou les alcoxysilanes de formule (I) sont choisis parmi les composés de formule (I) pour lesquels R_a représente un groupe éthoxy, R_b et R_c sont identiques et représentent un éthyle, R_d et R_e représentent un atome d'hydrogène, A représente un propylène et r désigne un nombre entier égal à 0.
- [0384] Selon un mode de réalisation préféré, l'alcoxysilane de formule (I) est le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES).
- [0385] Les composés de formule (II) sont de formule suivante :



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 méthyle, 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 aryle 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 éthyle ;
- 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 méthyle, 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 aryle 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.

[0386] 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 dipropyl-diéthoxysilane, le propyltriéthoxysilane, l'isobutyltriéthoxysilane, le phényltriéthoxysilane, le phénylméthyl-diéthoxysilane, le diphenyl-diéthoxysilane, le benzyltriéthoxysilane, le benzylméthyl-diéthoxysilane, le di-

benzyldiéthoxysilane, l'acétoxyméthyltriéthoxysilane, l'octyltriéthoxysilane (OTES) et leurs mélanges.

- [0387] Le TEOS peut par exemple être acheté auprès de la société EVONIK sous la dénomination Dynasytan® A ou Dynasytan® A SQ.
- [0388] Le MTES peut par exemple être acheté auprès de la société EVONIK sous la dénomination Dynasytan® MTES.
- [0389] Le DMDES peut par exemple être acheté auprès de la société GELEST sous la référence SID3404.0.
- [0390] 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 ;
 - R_f 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.
- [0391] De préférence, 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 ;
 - 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.

- [0392] Selon un mode de réalisation préféré, le ou les alcoxysilanes de formule (II) sont choisis parmi l'octyltriéthoxysilane (OTES), le méthyltriméthoxysilane (MTMS) le méthyltriéthoxysilane (MTES) et leurs mélanges.
- [0393] Selon un mode de réalisation plus préféré, le ou les alcoxysilanes de formule (II) sont le méthyltriméthoxysilane (MTMS) et/ou le méthyltriéthoxysilane (MTES).
- [0394] Par « oligomère », au sens de la présente invention, on entend le ou les composés comportant au moins 2 atomes de silicium obtenus par oligomérisation ou polymérisation des composés de formule (I), (I') ou (II).
- [0395] De préférence, le ou les alcoxysilanes sont choisis parmi les alcoxysilanes aminés, notamment ceux de formule (I), tels que le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES), le 3-aminopropylméthyldiéthoxysilane (APMDES), et leurs mélanges.
- [0396] Lorsque la composition comprend un ou plusieurs alcoxysilanes, leur teneur totale est avantageusement comprise dans la gamme allant de 0,01% à 20% en poids, plus préférentiellement de 0,05% à 15% en poids, plus préférentiellement encore de 0,1% à 10% en poids, mieux de 0,1% à 5% en poids, encore mieux de 0,2% à 2% en poids, par rapport au poids total de la composition.

Les additifs

- [0397] La composition selon l'invention peut contenir tout adjuvant ou additif habituellement utilisé dans les compositions cosmétiques destinées au traitement des fibres kératiniques.
- [0398] Parmi les additifs susceptibles d'être contenus dans la composition, on peut citer les agents réducteurs, les adoucissants, les agents anti-mousse, les agents hydratants, les argiles, les charges minérales, les filtres UV, les peptisants, des parfums, les tensioactifs anioniques, cationiques, non ioniques ou amphotères, les protéines, les vitamines, les polymères différents des polymères P et CP précédemment décrits, les conservateurs, les silicones aminées, les cires différentes des silicones sous forme de cire, et leurs mélanges.
- [0399] Les additifs ci-dessus peuvent être en général présents en quantité comprise pour chacun d'entre eux entre 0 et 20% en poids, par rapport au poids total de la composition.

[0400] Le procédé de coloration

La présente invention a également pour objet un procédé de coloration des fibres kératiniques comprenant l'application sur lesdites fibres de la composition ci-avant.

- [0401] Selon un mode de réalisation préféré, le procédé comprend en outre une étape d'application d'une composition A additionnelle, différente de la composition selon l'invention, et qui comprend au moins un alcoxysilane aminé choisi parmi les composés de formule (I) ou (I') tels que décrits ci-avant, leurs oligomères et/ou leurs mélanges. Cette étape, réalisée de manière séquentielle avec l'application de la com-

position selon l'invention, peut être effectuée avant et/ou après l'application de la composition selon l'invention, et de préférence avant l'application de la composition selon l'invention.

- [0402] L'application de la composition sur les fibres kératiniques peut être effectuée sur lesdites fibres, sèches ou humides.
- [0403] De préférence, les fibres kératiniques sont les cheveux. La composition selon l'invention peut être appliquée sur tous types de cheveux, clairs ou foncés, naturels ou colorés, permanentés, décolorés ou défrisés.
- [0404] L'application sur les cheveux peut être mise en œuvre par tout moyen classique, en particulier au moyen d'un peigne, d'un pinceau, d'une brosse, d'une éponge ou aux doigts.
- [0405] L'application de la composition sur les cheveux est généralement mise en œuvre à température ambiante (entre 15 à 25°C).
- [0406] Après l'application de la composition, les cheveux peuvent être laissés à sécher ou séchés, par exemple à une température supérieure ou égale à 30 °C.
- [0407] Le procédé selon l'invention peut également comprendre, après application de la composition, une étape d'application de chaleur sur les fibres kératiniques à l'aide d'un dispositif chauffant.
- [0408] Un tel dispositif peut être par exemple un casque, un sèche-cheveux, un fer à lisser ou à boucler, un climazon, ... De préférence, l'étape d'application de chaleur est mise en œuvre au moyen d'un sèche-cheveux.
- [0409] Durant l'étape d'application de chaleur sur les cheveux, une action mécanique sur les mèches peut être exercée telle qu'un peignage, un brossage, le passage des doigts.
- [0410] Lorsque l'étape d'application de chaleur sur les cheveux est mise en œuvre à l'aide d'un casque ou d'un sèche-cheveux, la température est de préférence comprise entre 30 et 110°C, préférentiellement entre 50 et 90°C.
- [0411] L'invention concerne également l'utilisation de cette composition pour la coloration des fibres kératiniques et en particulier des cheveux.
- [0412] L'utilisation est telle que décrite ci-avant, dans le cadre du procédé de coloration.
- [0413] 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

- [0414] Les exemples ci-après mettent en œuvre un copolymère CP acrylate d'isobutyle / acrylate de tertio-butyle/ méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle (25/65/10) synthétisé selon le protocole décrit ci-dessous :

Dans un réacteur piloté de 1L, 62,5g d'acrylate d'isobutyle, 162,5g d'acrylate de tert-

butyle, 25g de méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle, 2,5g de l'amorceur radicalaire Trigonox T21S et 360g d'un solvant isododécane/acétate d'éthyle (50/50) sont introduits. Le milieu est dégazé à l'argon puis chauffé à 90°C sous agitation. Le milieu réactionnel est maintenu 7 heures à 90°C. On réalise ensuite un strippage par 300ml d'isododécane pour éliminer les monomères résiduels. A l'issue de la réaction, on obtient un polymère en solution dans l'isododécane.

[0415] **Exemple 1 : Préparation de compositions**

Les compositions ci-dessous ont été préparées, par mélange des ingrédients indiqués dans le tableau 1 ci-dessous dans lequel les teneurs sont exprimées en pourcentage en poids de matière première, par rapport au poids total de la composition (ma signifiant matière active).

[0416] [Tableaux1]

Compositions	A comparatif	B invention	C invention	D invention
Copolymère CP ⁽¹⁾	13,6 (8% ma)	13,6 (8%ma)	13,6 (8% ma)	13,6 (8%ma)
Fe ₂ O ₃ (2)	6	6	6	6
Ethanol	13	13	13	13
Hexylène glycol	12,4	12,4	12,4	12,4
Acétate de butyle	24,8	24,8	24,8	24,8
Isodocécane	30,2	24,2	24,2	24,2
Polydiméthylsiloxane ⁽³⁾	-	6	-	-
Diméthiconol ⁽⁴⁾	-	-	6	-
Polyméthylsilsesquioxane ⁽⁵⁾	-	-	-	6

[0417] (1) copolymère statistique acrylate d'isobutyle/acrylate de tertio-butyle/ méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle (25/65/10 en poids) obtenu selon le procédé de synthèse décrit ci-dessus, en solution à 58,8% en poids dans l'isododécane

(2) commercialisé sous la dénomination Tarox Iron Oxide R-516 HP par la société Titan Kogyo

(3) commercialisé sous la dénomination Belsil DM 60000 par la société Wacker

(4) commercialisé sous la dénomination XIAMETER PMX-1501 Fluid par la société Dow

(5) commercialisé sous la dénomination Belsil PMS MK Powder Silicone Resin par la société Wacker.

[0418] **Exemple 2 : Evaluation des compositions**

Les compositions A à D de l'exemple 1 ont été évaluées sur des mèches de 1g de cheveux naturels à 90 % blancs.

[0419] Le protocole de coloration est le suivant :

Chaque composition est appliquée sur une mèche de cheveux secs à raison 0,6 g de composition (rapport de bain de 0,6g par g de cheveux). Elle est répartie au doigt sur la mèche.

Après un temps de pose de 2 minutes, la mèche est séchée à l'aide d'une thermo-brosse et d'un sèche-cheveux.

[0420] Des évaluations de résistance de la coloration aux shampoings ont ensuite été conduites 24 heures après l'application de la composition.

La résistance aux shampoings a été évaluée en mesurant les données colorimétriques de chacune des mèches.

[0421] Les mesures colorimétriques ont été réalisées à l'aide d'un spectrocolorimètre KONICA MINOLTA-3600 (illuminant D65, angle 10°, composante spéculaire incluse) dans le système CIELab.

[0422] Dans ce système $L^*a^*b^*$, L^* représente la clarté de la couleur, a^* indique l'axe de couleur vert/rouge et b^* l'axe de couleur bleu/jaune.

[0423] La rémanence de la coloration est évaluée par l'écart de couleur ΔE entre les mèches colorées avant shampoing, puis après avoir subi 5 shampoings successifs. Plus la valeur de ΔE est faible, plus la couleur est rémanente aux shampoings.

[0424] La valeur de ΔE est calculée selon l'équation suivante :

[0425]
$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2}$$

[0426] Dans cette équation, L^* , a^* et b^* représentent les valeurs mesurées après coloration des cheveux et après avoir subi 5 shampoings, et L_0^* , a_0^* et b_0^* représentent les valeurs mesurées après coloration des cheveux mais avant les 5 shampoings.

[0427] Les résultats sont rassemblés dans le tableau 2 ci-dessous.

[0428] [Tableaux2]

Composition	Nombre de shampoings	L*	a*	b*	ΔE
A comparatif	0	33,2	27,3	20,3	-
	5	35,9	24,1	18,0	4,8
B invention	0	31,6	27,3	20,4	-
	5	33,3	26,3	19,6	2,1
C invention	0	32,2	28,3	21,4	-
	5	32,8	28,0	21,2	0,7
D invention	0	32,9	29,1	22,3	-
	5	34,2	28,9	22,1	1,3

[0429] Les mèches de cheveux colorées avec les trois compositions selon l'invention présentent un écart de couleur ΔE entre les mèches colorées avant shampoing puis après avoir subi 5 shampoings, beaucoup plus faible que la mèche colorée avec la composition A. La rémanence de la coloration obtenue avec les compositions B, C et D selon l'invention est donc améliorée de manière importante, par rapport à la coloration obtenue avec la composition comparative A.

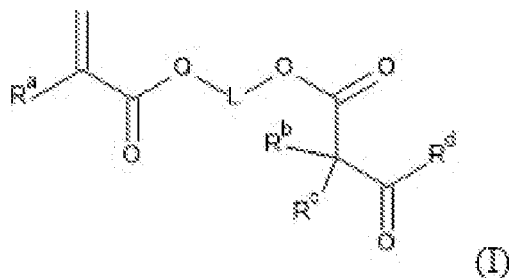
[0430] Ainsi, le gainage coloré obtenu au moyen des compositions selon l'invention présente une rémanence améliorée aux shampoings.

Revendications

[Revendication 1]

Composition cosmétique de coloration des fibres kératiniques, comprenant :

i) au moins un polymère P comprenant des unités répétitives issues d'au moins un monomère de formule (I) :



dans laquelle :

- R^a représente un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₄)alkyle, linéaire ou ramifié,
- R^b et R^c, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₄)alkyle, linéaire ou ramifié,
- R^d représente un groupe (C₁-C₄)alkyle, linéaire ou ramifié, et
- L représente un groupe (C₁-C₆)alkylène, linéaire ou ramifié, ou cycloalkylène ;

ii) au moins une silicone non aminée ; et

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

[Revendication 2]

Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le ou les polymères P sont choisis parmi les copolymères CP obtenus par la polymérisation de :

- 0% à 99 % en poids, par rapport au poids total des monomères, d'au moins un monomère (A) choisi parmi l'acrylate de 2-éthylhexyle, le méthacrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate d'isobornyle, le méthacrylate d'isobornyle, et leurs mélanges ;
 - 1 % à 20 % en poids, par rapport au poids total des monomères, d'au moins un monomère (B) de formule (I); et
 - 0 % à 99 % en poids, par rapport au poids total des monomères, d'au moins un monomère (C) choisi parmi les acrylates d'alkyles en C₁-C₄, les méthacrylates d'alkyles en C₁-C₄, les macromonomères siliconés, et leurs mélanges,
- étant entendu que lesdits copolymères CP sont obtenus par polymé-

risation d'au moins un monomère (B) avec au moins un monomère (A) et/ou au moins un monomère (C).

- [Revendication 3] Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que le copolymère CP comprend de 80 % à 99% en poids d'au moins un monomère (C) choisi parmi les acrylates d'alkyles en C₁-C₄ et les méthacrylates d'alkyles en C₁-C₄; et de préférence le copolymère CP comprend de 80 % à 90% en poids d'au moins un monomère (C) choisi parmi les acrylates d'alkyles en C₁-C₄ et les méthacrylates d'alkyles en C₁-C₄ par rapport au poids total des monomères, et pas de monomère (A).
- [Revendication 4] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend le ou les polymères P en une teneur totale allant de 1 % à 30 % en poids, de préférence de 2 % à 20 % en poids, et plus préférentiellement allant de 5 % à 15 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [Revendication 5] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la ou les silicones non aminées sont choisies parmi les polydialkylsiloxanes, notamment les polydialkylsiloxanes cycliques comportant de 3 à 7 atomes de silicium, les polydiméthylsiloxanes à groupements terminaux triméthylsilyl, les polydiméthylsiloxanes à groupements terminaux diméthylsilanol (diméthiconols); les résines de silicones, notamment les résines de type MQ et les résines de type T, notamment les résines polyméthylsilsesquioxanes; et leurs mélanges.
- [Revendication 6] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend la ou les silicones non aminées en une teneur totale allant de 0,5% à 25 % en poids, plus préférentiellement de 1 % à 20% en poids, et plus préférentiellement encore allant de 2 % à 15 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [Revendication 7] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un pigment.
- [Revendication 8] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les agent(s) colorant(s) sont présents en une teneur totale allant de 0,001% à 20% en poids, de préférence de 0,01 à 15% en poids, plus préférentiellement de 0,1 à 10% en poids, mieux de 0,5% à 10% en poids, et encore mieux de 1% à 10% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [Revendication 9] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins une huile hydro-

carbonée, de préférence choisie parmi :

- les huiles hydrocarbonées en C_8 - C_{16} , et plus préférentiellement les alcanes ramifiés en C_8 - C_{14} tels que l'isododécane, l'isodécane ;
- les esters à chaîne courte en C_3 - C_8 tels que l'acétate d'éthyle, l'acétate de méthyle, l'acétate de propyle et l'acétate de butyle ;
- et leurs mélanges.

- [Revendication 10] Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la teneur totale en huile(s) hydrocarbonée(s) dans la composition va de 5% à 80% en poids, de préférence de 10% à 75 % en poids, plus préférentiellement de 20% à 70 % en poids, et mieux de 35 à 65% en poids par rapport au poids total de la composition.
- [Revendication 11] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un alcool choisi parmi les monoalcools différents des alcools gras et les polyols, de préférence en une teneur allant de 5% à 60% en poids, plus préférentiellement de 10% à 50 % en poids, plus préférentiellement encore de 15% à 40 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [Revendication 12] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un ou plusieurs alcoxysilanes, de préférence choisis parmi les alcoxysilanes aminés, tels que le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES), le 3-aminopropylméthyl-diéthoxysilane (APMDES), et leurs mélanges.
- [Revendication 13] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle est anhydre.
- [Revendication 14] Procédé de coloration des fibres kératiniques, de préférence des cheveux, comprenant l'application sur lesdites fibres d'une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications précédentes.
- [Revendication 15] Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'il comprend, après application de la composition, une étape d'application de chaleur sur les fibres kératiniques à l'aide d'un dispositif chauffant.
- [Revendication 16] Utilisation d'une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 13 pour la coloration des fibres kératiniques et en particulier des cheveux.

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 925554
FR 2314569

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	FR 3 130 574 A1 (OREAL [FR]) 23 juin 2023 (2023-06-23)	1-11, 13-16	A61K 8/29 A61K 8/34
Y	* pages 2-5, alinéa 8-13 * * pages 12-15, alinéa 58-82 * -----	1-16	A61K 8/37 A61K 8/81 A61K 8/892
Y	WO 2022/136104 A1 (OREAL [FR]) 30 juin 2022 (2022-06-30) * page 3, ligne 15 - page 4, ligne 25 * * page 9, ligne 28 - page 10, ligne 6 * * page 12, ligne 11 - page 13, ligne 11 * * page 84, ligne 30 - page 86, ligne 26 * * exemples 1-2; tableau 4 * -----	1-16	A61Q 5/10
Y	WO 2019/234733 A1 (EASYFIX HAIR DESIGN LTD [IL]) 12 décembre 2019 (2019-12-12) * pages 2-3, alinéa 8-9; exemples; tableau 1 * * page 3, alinéa 12-13 * * exemples * -----	1-16	
A	EP 0 904 043 B1 (PROCTER & GAMBLE [US]) 2 février 2000 (2000-02-02) * exemple II; composé B * * pages 2-3, alinéa 8-11 * * page 6, alinéa 41 * -----	1-16	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) A61K A61Q
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
10 juillet 2024		Ruckebusch, Virginie	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2314569 FA 925554**

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 **10 - 07 - 2024**
 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
FR 3130574 A1	23-06-2023	FR 3130574 A1	23-06-2023
		WO 2023111081 A1	22-06-2023

WO 2022136104 A1	30-06-2022	EP 4267088 A1	01-11-2023
		JP 2024502278 A	18-01-2024
		WO 2022136104 A1	30-06-2022

WO 2019234733 A1	12-12-2019	AU 2019283719 A1	21-01-2021
		BR 112020024664 A2	02-03-2021
		CA 3101496 A1	12-12-2019
		EP 3801775 A1	14-04-2021
		IL 259785 A	01-08-2018
		IL 279022 A	31-01-2021
		US 2021212918 A1	15-07-2021
		WO 2019234733 A1	12-12-2019

EP 0904043 B1	02-02-2000	AR 013561 A1	10-01-2001
		AT E189381 T1	15-02-2000
		AU 1982797 A	01-10-1997
		BR 9707998 A	27-07-1999
		CN 1218391 A	02-06-1999
		CO 4790149 A1	31-05-1999
		DE 69701261 T2	28-09-2000
		EP 0904043 A1	31-03-1999
		ES 2142148 T3	01-04-2000
		ID 19637 A	23-07-1998
		JP H11506128 A	02-06-1999
		PE 63098 A1	06-12-1998
		TR 199801828 T2	21-12-1998
		US 5672576 A	30-09-1997
		WO 9733555 A1	18-09-1997
		ZA 972058 B	25-09-1997

EPO FORM P0465