

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①① N° de publication : 3 157 156
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)
②① N° d'enregistrement national : 23 14707

⑤① Int Cl⁸ : A 61 K 8/42 (2024.01), A 61 K 8/49, 8/19, 8/81,
A 61 Q 5/10

①② DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

②② Date de dépôt : 21.12.23.

③③ 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*

⑥③ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

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

⑦② Inventeur(s) : GRACIA Marie et POURILLE Chrystel.

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

⑦④ Mandataire(s) : Casalonga.

⑤④ Procédé de coloration des cheveux comprenant l'application d'une composition comprenant un (poly)carbodiimide et un agent colorant et l'application d'une composition comprenant un acide.

⑤⑦ Titre : Procédé de coloration des cheveux comprenant l'application d'une composition comprenant un (poly)carbodiimide et un agent colorant et l'application d'une composition comprenant un acide

La présente invention porte sur un procédé de coloration des cheveux comprenant : a) l'application sur les cheveux d'au moins une composition de coloration des cheveux C comprenant : i) au moins un composé (poly)carbodiimide ; et ii) au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs et leurs mélanges ; et b) l'application sur les cheveux d'une composition T comprenant de l'eau et au moins un acide, le pH de ladite composition T étant inférieur ou égal à 6.

FR 3 157 156 - A1



Description

Titre de l'invention : Procédé de coloration des cheveux comprenant l'application d'une composition comprenant un (poly)carbodiimide et un agent colorant et l'application d'une composition comprenant un acide

[0001] La présente invention concerne un procédé de coloration des cheveux comprenant l'application sur les cheveux d'au moins une composition C comprenant un composé (poly)carbodiimide, et un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs et leurs mélanges et l'application d'une composition T comprenant un acide sur les cheveux.

Domaine technique

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

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

[0004] a) la coloration dite permanente qui a pour fonction d'apporter une modification sensible de la couleur naturelle et qui met en œuvre des colorants d'oxydation qui pénètrent dans la fibre du cheveu et forme le colorant par un processus de condensation oxydative ;

[0005] b) la coloration non-permanente, semi-permanente ou directe, qui ne met pas en œuvre le processus de condensation oxydative et résiste à 4 ou 5 shampooings ; consiste à teindre les fibres kératiniques avec des compositions tinctoriales contenant des colorants directs ;

[0006] c) la coloration temporaire qui donne lieu à une modification de la couleur naturelle de la chevelure qui tient d'un shampooing à l'autre et qui sert à embellir ou corriger une nuance déjà obtenue. On peut également l'assimiler à un procédé « de maquillage ».

[0007] 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 shampooings ainsi qu'aux agents extérieurs tels que le sébum, la transpiration, le brossage et/ou les frottements.

[0008] Il subsiste donc un besoin de disposer d'un procédé de coloration des cheveux qui présente l'avantage d'obtenir un gainage coloré homogène sur les cheveux, tout en

formant un revêtement rémanent aux shampoings et aux diverses agressions que peuvent subir les cheveux tels que le brossage et/ou les frottements.

- [0009] Ainsi, le but de la présente invention est de mettre au point un procédé de coloration des cheveux qui présente l'avantage d'obtenir un gainage coloré homogène et lisse sur les cheveux, tout en formant un revêtement rémanent aux shampoings et aux diverses agressions que peuvent subir les cheveux tels que le brossage et/ou les frottements.

Exposé de l'invention

- [0010] La présente invention a donc pour objet un procédé de coloration des cheveux comprenant :
- [0011] a) l'application sur les cheveux d'au moins une composition de coloration des cheveux C comprenant :
- i) au moins un composé (poly)carbodiimide ; et
 - ii) au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs et leurs mélanges; et
- b) l'application sur les cheveux d'au moins une composition T comprenant de l'eau et au moins un acide, le pH de ladite composition T étant inférieur ou égal à 6.
- [0012] Grâce au procédé de coloration des cheveux selon l'invention, on obtient sur les cheveux des gainages colorés homogènes permettant d'obtenir une coloration visible sur tous types de cheveux et avec une meilleure rémanence aux shampoings. Un tel gainage peut être résistant aux agressions extérieures que peuvent subir les cheveux telles que les shampoings, le brushing et la transpiration.
- [0013] L'expression « *au moins un* » signifie un ou plusieurs.
- [0014] À moins d'une autre indication, les bornes d'un domaine de valeurs sont comprises dans ce domaine, notamment dans les expressions « compris entre » et « allant de ... à ... ».
- [0015] L'invention n'est pas limitée aux exemples illustrés. Les caractéristiques des différents exemples peuvent notamment se combiner au sein de variantes non illustrées.
- [0016] Au sens de la présente invention et, sauf indications contraires,
- [0017] - un radical « *alkyle* » désigne un radical linéaire ou ramifié saturé contenant par exemple de 1 à 20 atomes de carbone ;
- [0018] - un radical « *aminoalkyle* » désigne un radical alkyle tel que défini précédemment, ledit radical alkyle comprenant un groupement NH_2 ;
- [0019] - un radical « *hydroxyalkyle* » désigne un radical alkyle tel que défini précédemment, ledit radical alkyle comprenant un groupement OH ;
- [0020] - un radical « *alkylène* » désigne un groupe hydrocarboné saturé divalent en $\text{C}_2\text{-C}_4$, linéaire ou ramifié, tel que méthylène, éthylène, ou propylène ;

- [0021] - un radical « *cycloalkyle* » ou « *alicycloalkyle* » désigne un groupe hydrocarboné cyclique saturé mono-, ou polycyclique, de préférence monocyclique, bicyclique ou tricyclique, comprenant de 1 à 3 cycles, de préférence 2 cycles, et comprenant de 3 à 24 atomes de carbone, en particulier comprenant de 3 à 20 atomes de carbone, plus particulièrement de 3 à 13 atomes de carbone, encore plus particulièrement de 3 à 12 atomes de carbone, de préférence entre 5 et 10 atomes de carbone, tel que cyclopropyle, cyclopentyle, cyclohexyle, cycloheptyle, ou norbornyle, en particulier cyclopropyle, cyclopentyle ou un cyclohexyle, étant entendu que le radical cycloalkyle peut être substitué par un ou plusieurs groupes (C₁-C₄)alkyle tel que méthyle, de préférence le radical cycloalkyle est alors un groupe isobornyle,
- [0022] - un radical « *cycloalkylène* » désigne un groupe cycloalkyle divalent avec « *cycloalkyle* » tel que défini précédemment, de préférence en C₃-C₁₂ ;
- [0023] - un radical « *aryle* » est un radical cyclique hydrocarboné insaturé et aromatique, comprenant de 6 à 14 atomes de carbones, de préférence entre 6 et 12 atomes de carbone, mono/ bi/ ou tri/cyclique, fusionné ou non, de préférence le groupe aryle comprend 1 cycle à 6 atomes de carbone tel que phényle, naphthyle, anthryle, phénanthryle et biphényle, étant entendu que le radical aryle peut être substitué par un ou plusieurs groupes (C₁-C₄)alkyle tel que méthyle, de préférence tolyle, xylyle, ou méthylnaphthyle, de préférence le groupe aryle représente phényle ;
- [0024] - un radical « *arylène* » est un radical aryle divalent avec « *aryle* » tel que défini précédemment de préférence arylène représente phénylène ;
- [0025] - un radical « *hétérocyclique* » désigne un radical hydrocarboné mono- ou polycyclique, saturé ou insaturé, non aromatique ou aromatique, comprenant un ou plusieurs hétéroatomes de préférence de 1 à 5 atomes choisis parmi O, S ou N, comportant de 3 à 20 chaînons de préférence entre 5 et 10 chaînons tel que imidazolyl, de pyrrolyl et de furanyl ;
- [0026] - un radical « *hétérocycloalkylène* » est un groupement hétérocyclique divalent avec « *hétérocyclique* » tel que défini précédemment ;
- [0027] - un radical « *aryloxy* » désigne un radical aryle-oxy avec « *aryle* » tel que défini précédemment ;
- [0028] - un radical « *alcoxy* » désigne un radical alkyle-oxy avec « *alkyle* » tel que défini précédemment ;
- [0029] - un radical « *acyloxy* » désigne un radical ester R-C(O)-O- avec R un groupe alkyle tel que défini précédemment ;
- [0030] - un groupement « *réactif* » est un groupement susceptible de former une liaison covalente avec un autre groupement, identique ou différent, par réaction chimique.
- [0031] 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.

[0032] Par « fibres kératiniques (capillaires) », on entend les cheveux. En d'autres termes, les expressions « fibres kératiniques (capillaires) » et « cheveux » sont équivalentes dans la suite de la description.

[0033] 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.

[0034] Comme indiqué précédemment, le procédé selon l'invention comprend les étapes a) et b).

[0035] Avantagusement, l'étape b) se déroule avant l'étape a) ou après l'étape a), de préférence l'étape b) se déroule après l'étape a).

[0036] Ainsi, en d'autres termes, avantagusement, l'application de la composition T est réalisée en pré ou en post traitement, de préférence l'application de la composition T est réalisée en post traitement.

Composé polycarbodiimide

[0037] La composition de coloration des cheveux C employée dans le cadre du procédé selon l'invention comprend au moins un composé (poly)carbodiimide.

[0038] La composition peut comprendre au moins deux composés (poly)carbodiimide(s) distincts, présents en mélange dans la composition.

[0039] On entend par « *composé (poly)carbodiimide* » un composé comprenant un ou plusieurs groupement(s) carbodiimide, de préférence au moins deux groupements carbodiimide, plus préférentiellement au moins trois groupements carbodiimide ; en particulier, le nombre de groupements carbodiimides ne dépasse pas 200, de préférence 150, plus préférentiellement 100.

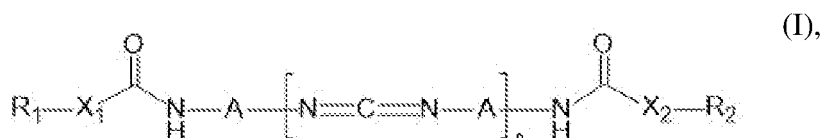
[0040] On entend par « *groupement carbodiimide* » une fraction triatomique linéaire divalente de formule générale - (N=C=N) -.

[0041] Le ou les composés (poly)carbodiimide(s) selon l'invention peuvent éventuellement comprendre dans leur structure un ou plusieurs groupements réactifs différents des groupements carbodiimide, choisis parmi les groupements alcoxysilyle, hydroxysilyle, acétoxysilyle, vinylsilyle, acrylalkylsilyle, méthacrylalkylsilyle, crotonylalkylsilyle, carboxyanhydridoalkylsilyle, carboxyalkylsilyle, hydroxyalkylsilyle, aldéhydoalkylsilyle, mercaptoalkylsilyle, norbornénylsilyle, acylpentadiénylalkylsilyle, maléimidoalkylsilyle, sulphonylalkylsilyle, (méth)acrylalkyle, crotonylalkyle, alkylépoxyde tels que propylépoxyde ou butylépoxyde et azacyclopropane.

[0042] Le ou les groupements réactifs différents des groupements carbodiimide peuvent être pendants ou terminaux. De préférence, le ou les composés (poly)carbodiimide(s) comprennent un ou plusieurs groupements terminaux différents des groupements carbodiimide, de préférence un ou plusieurs groupements terminaux choisis parmi les groupements alcoxysilyle, hydroxysilyle, acétoxysilyle, vinylsilyle, acrylalkylsilyle,

méthacrylalkylsilyle, crotonylalkylsilyle, carboxyanhydridoalkylsilyle, carboxyalkylsilyle, hydroxyalkylsilyle, aldéhydoalkylsilyle, mercaptoalkylsilyle, norbornénilsilyle, acylpentadiénylalkylsilyle, maléimidoalkylsilyle, sulphonylalkylsilyle, (méth)acrylalkyle, crotonylalkyle, alkylépoxyde tels que propylépoxyde ou butylépoxyde et azacyclopropane.

[0043] Selon un mode de réalisation particulier, le composé (poly)carbodiimide est choisi parmi les composés de formule (I) suivante :



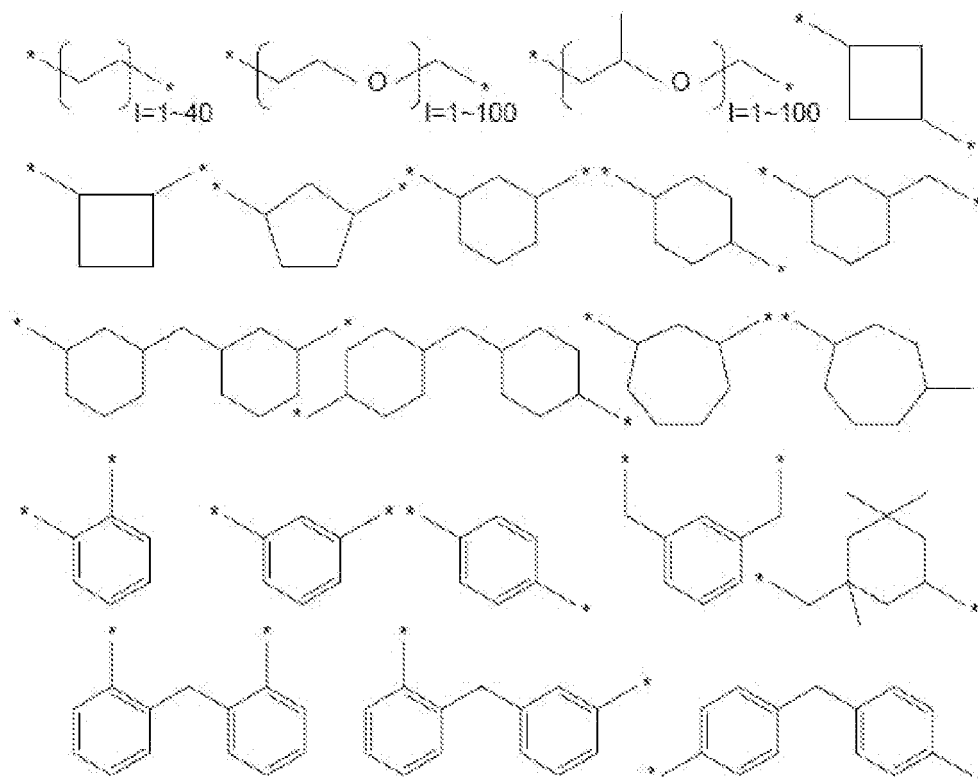
[0044] dans laquelle :

[0045] - X_1 et X_2 représentent, indépendamment, un atome d'oxygène O, un atome de soufre S ou un groupement NH ;

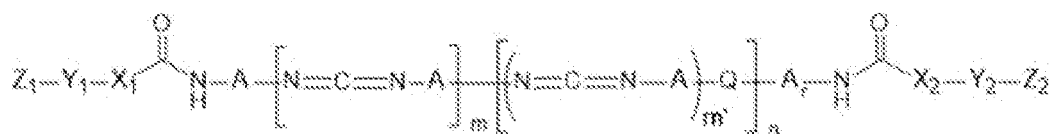
[0046] - R_1 et R_2 représentent indépendamment un groupement choisi parmi un radical hydrocarboné, de préférence alkyle, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), un groupement choisi parmi les groupements alcoxysilyle, hydroxysilyle, acétoxysilyle, vinylsilyle, acrylalkylsilyle, méthacrylalkylsilyle, crotonylalkylsilyle, carboxyanhydridoalkylsilyle, carboxyalkylsilyle, hydroxyalkylsilyle, aldéhydoalkylsilyle, mercaptoalkylsilyle, norbornénilsilyle, acylpentadiénylalkylsilyle, maléimidoalkylsilyle, sulphonylalkylsilyle, (méth)acrylalkyle, crotonylalkyle, alkylépoxyde tels que propylépoxyde ou butylépoxyde, et azacyclopropane, et un radical hydrocarboné, de préférence alkyle, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s) et par un ou plusieurs groupements choisis parmi les groupements alcoxysilyle, hydroxysilyle, acétoxysilyle, vinylsilyle, acrylalkylsilyle, méthacrylalkylsilyle, crotonylalkylsilyle, carboxyanhydridoalkylsilyle, carboxyalkylsilyle, hydroxyalkylsilyle, aldéhydoalkylsilyle, mercaptoalkylsilyle, norbornénilsilyle, acylpentadiénylalkylsilyle, maléimidoalkylsilyle, sulphonylalkylsilyle, (méth)acrylalkyle, crotonylalkyle, alkylépoxyde tels que propylépoxyde ou butylépoxyde, et azacyclopropane;

[0047] - n désigne un nombre entier allant de 1 à 1000 ; et

[0048] - A est un monomère choisi parmi les composés ci-dessous :



[0049] Selon un autre mode de réalisation, le composé (poly)carbodiimide est choisi parmi les composés de formule (I') suivante :



(I')

[0050] dans laquelle :

[0051] - X_1 et X_2 représentent, indépendamment, un atome d'oxygène O, un atome de soufre S ou un groupement NH ;

[0052] - Y_1 et Y_2 représentent, indépendamment, un radical organique divalent choisi parmi un groupe aliphatique saturé en C_1 à C_{36} ou un groupe aromatique ou alkylaromatique en C_6 à C_{24} , le groupe aliphatique ou aromatique pouvant optionnellement comprendre un ou plusieurs hétéroatomes non pendants, tels que l'atome d'azote, l'atome d'oxygène, l'atome de soufre, ou leurs combinaisons ;

[0053] - Z_1 et Z_2 représentent, indépendamment, un groupe terminal réactif ou un groupe terminal inerte ;

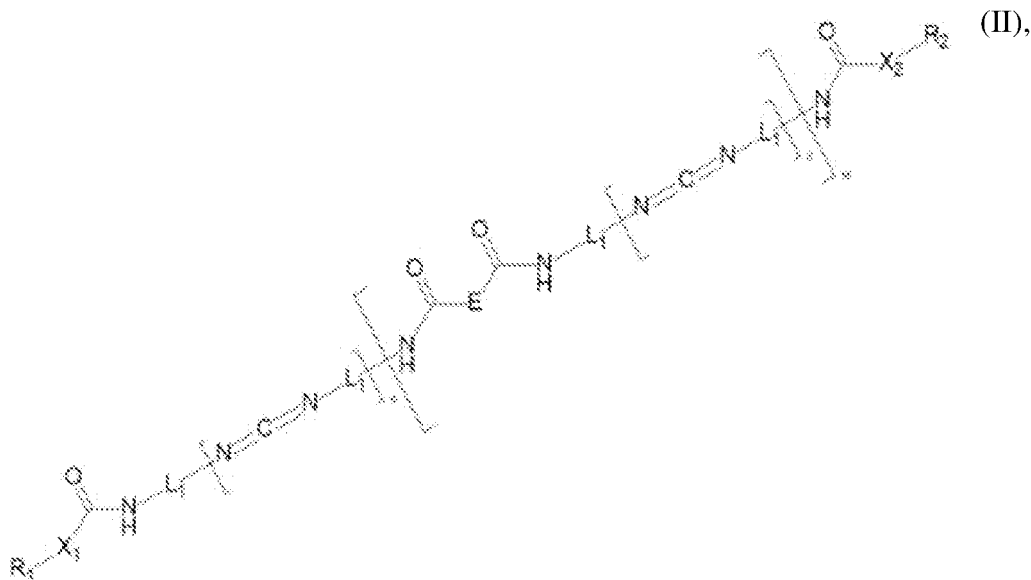
[0054] - en tant que groupe terminal inerte, Z_1 et Z_2 peuvent représenter, indépendamment, un groupe aliphatique saturé, linéaire ou ramifié ou cyclique, en C_1 à C_{50} , ou un groupe

aromatique en C₆ à C₁₈, lesdits groupes aliphatiques et aromatiques comprenant éventuellement de 1 à 10 hétéroatomes choisis parmi l'azote, l'oxygène, le soufre et leurs combinaisons, et le groupe aliphatique ou aromatique peut être partiellement ou totalement fluoré ; dans cette variante, Z₁ et Z₂ comprennent un groupe de liaison CG reliant Z₁ à Y₁ et Z₂ à Y₂, le groupe CG pouvant être une liaison covalente simple, une liaison C-C saturée, une liaison C-C covalente insaturée, un groupe amide, un groupe ester, un groupe carbonate, un groupe thioester, un groupe éther, un groupe uréthane, un groupe thiouréthane ou un groupe urée ;

- [0055] - en tant que groupe terminal réactif, Z₁ et Z₂ peuvent être choisis parmi les groupements alcoxysilyle, hydroxysilyle, acétoxysilyle, vinylsilyle, acrylalkylsilyle, méthacrylalkylsilyle, crotonylalkylsilyle, carboxyanhydridoalkylsilyle, carboxyalkylsilyle, hydroxyalkylsilyle, aldéhydoalkylsilyle, mercaptoalkylsilyle, norbornénylsilyle, acylpentadiénylalkylsilyle, maléimidoalkylsilyle, sulfonylalkylsilyle, (méth)acrylalkyle, crotonylalkyle, alkylépoxyde tels que propylépoxyde ou butylépoxyde et azacyclopropane ;
- [0056] - Q représente un organopolymère ou un organo-oligomère comprenant des unités répétitives de groupes aliphatiques saturés, linéaires ou ramifiés ou cycliques, ou de groupes aromatiques ou de groupes alkylaromatiques, couplés par des liaisons répétitives carbonate, ester, éther, amide, uréthane ou urée ou leurs combinaisons ;
- [0057] - A représente un radical divalent aliphatique, aromatique, alkylaromatique ou linéaire, saturé, ramifié ou cyclique ayant de 2 à 30 atomes de carbone, pouvant optionnellement comprendre un ou plusieurs hétéroatomes non pendants, tels que l'atome d'azote, l'atome d'oxygène, l'atome de soufre, ou leurs combinaisons, dans la chaîne aliphatique ou la chaîne aromatique ;
- [0058] - r désigne un nombre entier égal à 0 ou 1 ;
- [0059] - m désigne un nombre entier allant de 0 à 1000, de préférence égal à 0 ou 1 ;
- [0060] - m' désigne un nombre entier allant de 0 à 1000, de préférence égal à 0 ou 1 ;
- [0061] - n désigne un nombre entier allant de 0 à 1000, de préférence égal à 0 ou 1, avec $m+n \geq 2$.
- [0062] De préférence, Z₁ et Z₂ représentent, indépendamment, un groupe terminal réactif, plus préférentiellement, Z₁ et Z₂ représentent, indépendamment, un groupement choisi parmi les groupements alcoxysilyle, hydroxysilyle, acétoxysilyle, vinylsilyle, acrylalkylsilyle, méthacrylalkylsilyle, crotonylalkylsilyle, carboxyanhydridoalkylsilyle, carboxyalkylsilyle, hydroxyalkylsilyle, aldéhydoalkylsilyle, mercaptoalkylsilyle, norbornénylsilyle, acylpentadiénylalkylsilyle, maléimidoalkylsilyle, sulfonylalkylsilyle, (méth)acrylalkyle, crotonylalkyle, alkylépoxyde tels que propylépoxyde ou butylépoxyde, et azacyclopropane.
- [0063] De tels composés (poly)carbodiimides sont par exemple commercialisés par la

société Stahl B.V, sous la dénomination Permutex XR, ou sous la dénomination RelcaLink10., sous la dénomination Picassian XL et des composés Nisshinbo commercialisés sous la dénomination CARBODILITE avec les séries V-02, V-02-L2, SV-02, E-02, V-10, SW-12G, E-03A, E-04DG-T, E-05, V-04, V-02B, V-04PF, V-05.

[0064] De préférence, le ou les composé(s) (poly)carbodiimide(s) est (sont) choisi(s) parmi les composés de formule (II) suivante :



[0065] dans laquelle :

[0066] - X₁ et X₂ représentent, indépendamment, un atome d'oxygène O, un atome de soufre S ou un groupement NH ;

[0067] - R₁ et R₂ représentent indépendamment un radical hydrocarboné éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s) ;

[0068] - n et z désignent un nombre entier allant de 1 à 20, avec n+z ≥ 2 et w désigne un nombre entier allant de 1 à 3 ;

[0069] - L₁ représente indépendamment un radical hydrocarboné aliphatique divalent en C₁-C₁₈, un radical cycloalkylène en C₃-C₁₅, un groupement hétérocycloalkylène en C₃-C₁₂, ou un groupement arylène en C₆-C₁₄, et leurs mélanges ;

[0070] - E représente indépendamment un groupement choisi parmi :

[0071] - -O-R₃-O-; -S-R₄-S-; -R₅-N(R₆)-R₄-N(R₆)-R₅-,

[0072] dans lequel R₃ et R₄ représentent indépendamment un radical hydrocarboné divalent éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s) ;

[0073] - R₅ représente indépendamment une liaison covalente ou un radical hydrocarboné saturé divalent, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s) ;

[0074] - R₆ représente indépendamment un atome d'hydrogène, ou un radical hydrocarboné éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s).

[0075] On entend par « radical hydrocarboné » un radical saturé ou insaturé, linéaire ou

ramifié ayant de 1 à 300 atomes de carbone, de préférence de 1 à 250 atomes de carbone, plus préférentiellement de 1 à 200 atomes de carbone. De préférence, le radical hydrocarboné est un radical linéaire et saturé.

[0076] Le radical hydrocarboné peut comprendre un ou plusieurs groupements cycliques.

[0077] Le radical hydrocarboné peut être interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), en particulier choisi parmi O, S ou N et/ou substitué par un ou plusieurs cation(s), anion(s), ou zwitterion(s) ou groupe(s) cationique(s) tels qu'ammonium, groupe(s) anionique(s) tel que carboxylate, ou zwitterionique(s), et/ou comprenant un ion métallique pouvant être incorporé sous forme d'un sel.

[0078] On entend par « *hétéroatome(s)* » un atome d'oxygène O, de soufre S ou d'azote N, ainsi que les atomes d'halogène tels que Cl, F, Br et I. Si l'hétéroatome est inclus dans la chaîne du radical hydrocarboné, l'hétéroatome est de préférence choisi parmi les atomes d'oxygène O, de soufre S ou d'azote N.

[0079] De préférence, X_1 et X_2 représentent indépendamment un atome d'oxygène.

[0080] De préférence, R_1 et R_2 sont choisis indépendamment parmi les dialkylaminoalcools, les esters alkyls d'acide hydroxycarboxylique et les éthers monoalkyls de (poly)alkylèneglycol, dans lesquels un groupement hydroxy a été retiré, et leurs mélanges.

[0081] Selon un mode de réalisation préféré, R_1 et R_2 sont choisis indépendamment parmi les groupements (i) à (iv) suivants :

[0082] (i) le composé de formule (III) suivante :

[0083] $R_7-O-C(O)-C(R_8)(H)-$ (III),

[0084] dans laquelle R_7 représente un groupe alkyle en C_1-C_3 , et R_8 représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_3 , de préférence R_7 est un méthyle et R_8 est un atome d'hydrogène ou un méthyle.

[0085] (ii) le composé de formule (IV) suivante :

[0086] $R_9-[O-CH_2-C(H)(R_{10})]_p-$ (IV),

[0087] dans laquelle R_9 représente un groupe alkyle en C_1-C_4 , R_{10} représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 et p désigne un nombre entier allant de 1 à 3 ; de préférence, R_9 est un méthyle, éthyle ou butyle et R_{10} est un atome d'hydrogène ou un méthyle et p est égal à 1.

[0088] (iii) le composé de formule (V) suivante :

[0089] $(R_{11})_2N-CH_2-C(H)(R_{12})-$ (V),

[0090] dans laquelle R_{11} représente un groupe alkyle en C_1-C_4 et R_{12} représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 ; de préférence R_{11} est un méthyle, éthyle ou butyle et R_{12} est un atome d'hydrogène ou un méthyle.

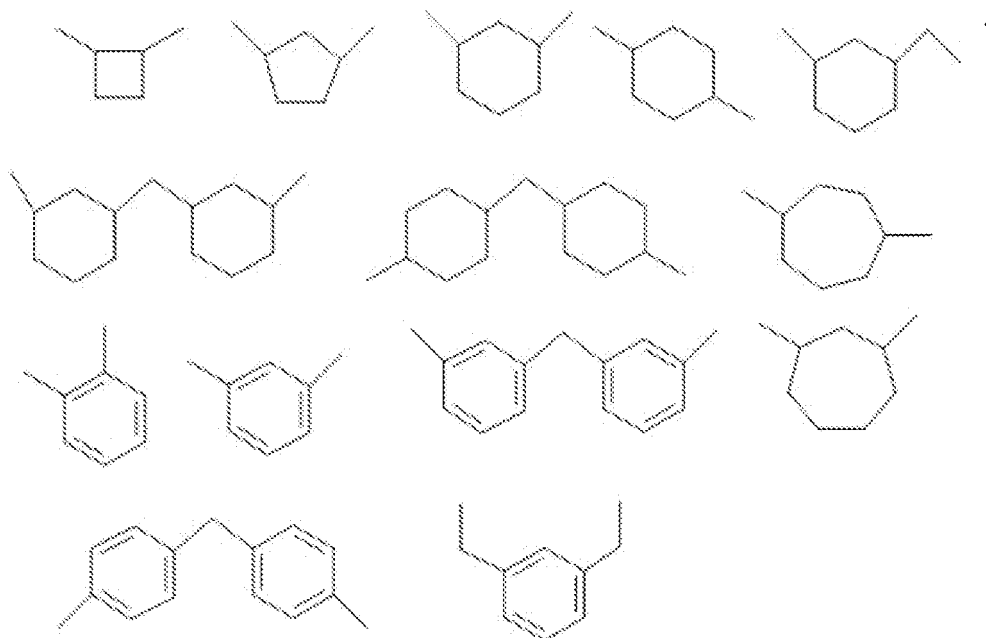
[0091] (iv) le composé de formule (VI) suivante :

[0092] $R_{13}-[O-CH_2-C(H)(R_{14})]_q-$ (VI),

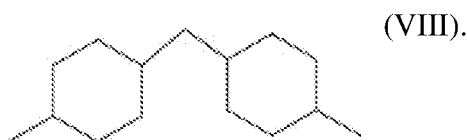
- [0093] dans laquelle R_{13} représente un groupe alkyle en C_1 - C_4 ou un phényle, R_{14} représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1 - C_4 et q désigne un nombre entier allant de 4 à 30 ; de préférence R_{13} est un méthyle, éthyle ou butyle et R_{14} est un atome d'hydrogène ou un méthyle.
- [0094] De préférence, R_1 et R_2 représentent indépendamment un composé de formule (VI) dans laquelle R_{13} représente un groupe alkyle en C_1 - C_4 ou un phényle, de préférence un groupe alkyle en C_1 - C_4 , plus préférentiellement un méthyle, R_{14} représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1 - C_4 , de préférence un atome d'hydrogène et q désigne un nombre entier allant de 4 à 30.
- [0095] Selon un mode de réalisation alternatif, R_1 et R_2 sont différents et un des radicaux R_1 ou R_2 représente un composé de formule (IV) telle que décrite ci-dessus et l'autre radical R_1 ou R_2 représente un composé de formule (VI) telle que décrite ci-dessus.
- [0096] De préférence, dans la formule (IV), R_9 est un méthyle, éthyle ou butyle et R_{10} est un atome d'hydrogène ou un méthyle et p est égal à 1.
- [0097] De préférence, dans la formule (VI), R_{13} est un méthyle, éthyle ou butyle et R_{14} est un atome d'hydrogène ou un méthyle et q désigne un nombre entier allant de 4 à 30.
- [0098] Selon un autre mode de réalisation alternatif, R_1 et R_2 sont identiques et représentent un composé de formule (VI) dans laquelle R_{13} représente un groupe alkyle en C_1 - C_4 ou un phényle, de préférence un groupe alkyle en C_1 - C_4 , plus préférentiellement un méthyle, R_{14} représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1 - C_4 , de préférence un atome d'hydrogène et q désigne un nombre entier allant de 4 à 30.
- [0099] De préférence, n désigne un nombre entier allant de 1 à 20, plus préférentiellement de 2 à 20.
- [0100] De préférence, z désigne un nombre entier allant de 1 à 20, plus préférentiellement de 2 à 20.
- [0101] De préférence, w est égal à 1.
- [0102] De préférence, w est égal à 1, $n+z$ désigne un nombre entier allant de 4 à 10.
- [0103] De préférence, L_1 est choisi parmi un radical hydrocarboné aliphatique divalent en C_1 - C_{18} tel que le méthylène, l'éthylène, et le propylène, un radical cycloalkylène en C_3 - C_{15} tel que le cyclopentylène, le cycloheptylène, et le cyclohexylène, un groupement hétérocycloalkylène en C_3 - C_{12} tel que l'imidazolène, le pyrrolène et le furanylène, ou un groupement arylène en C_6 - C_{14} tel que le phénylène, et leurs mélanges.
- [0104] Par exemple, L_1 peut être choisi parmi un radical dérivé du tolylène diisocyanate, de l'hexaméthylène diisocyanate, du xylylène diisocyanate, du 2,2,4-triméthylhexaméthylène diisocyanate, du 1,12-diisocyanate dodécane, du norbornane diisocyanate, du 2,4-bis-(8-isocyanateoctyle)-1,3-dioctylcyclobutane, le 4,4'-dicyclohexylmethane diisocyanate, le tetramethylxylylène diisocyanate, l'isophorone diisocyanate, le 1,5-naphthylène diisocyanate, le 4,4'-diphénylméthane

diisocyanate, le 4,4'-diphényldiméthylméthane diisocyanate et le phénylène diisocyanate et leurs mélanges.

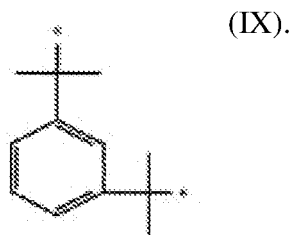
[0105] De préférence, L_1 est choisi parmi un radical cycloalkylène en C_3 - C_{15} , ou un groupement arylène en C_6 - C_{14} et leurs mélanges, tels que les composés de formule (VII) suivante :



[0106] De préférence, L_1 est le 4,4-dicyclohexylène méthane correspondant à la formule (VIII) suivante :



[0107] Selon un autre mode de réalisation, lorsque L_1 est un groupement arylène en C_6 - C_{14} , L_1 n'est pas le radical m-tetraméthylxylylène représenté par la formule (IX) suivante :

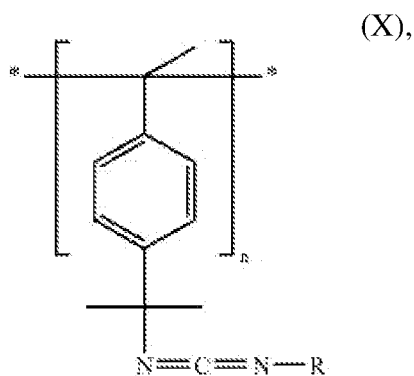


[0108] Comme indiqué précédemment, E représente indépendamment un groupement choisi parmi :

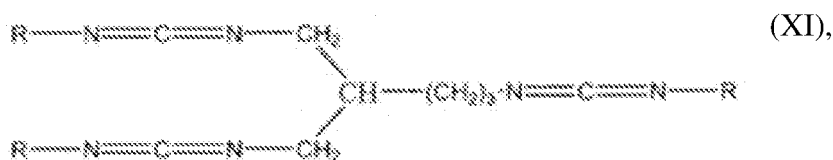
[0109] - $O-R_3-O$ -; - $S-R_4-S$ -; - $R_5-N(R_6)-R_4-N(R_6)-R_5$ - ;

[0110] dans lequel R_3 et R_4 représentent indépendamment un radical hydrocarboné divalent éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s) ;

- [0111] - R_5 représente indépendamment une liaison covalente ou un radical hydrocarboné saturé divalent, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s) ; et
- [0112] - R_6 représente indépendamment un atome d'hydrogène, ou un radical hydrocarboné éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s).
- [0113] De préférence, R_3 et R_4 sont choisis indépendamment parmi un radical arylène en $C_6 - C_{14}$ tel que le phénylène, un radical cycloalkylène en $C_3 - C_{12}$ tel que le cyclopropylène et le cyclobutylène, un radical alkylène linéaire ou ramifié en $C_1 - C_{18}$ tel que le méthylène et l'éthylène, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s) et leurs mélanges.
- [0114] Plus préférentiellement, R_3 et R_4 sont choisis indépendamment parmi un radical alkylène linéaire ou ramifié en $C_1 - C_{18}$ tel que méthylène, butylène, propylène, éthylène, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s).
- [0115] De préférence, lorsque R_5 n'est pas une liaison covalente, R_5 est choisi parmi un radical arylène en $C_6 - C_{14}$ tel que le phénylène, un radical cycloalkylène en $C_3 - C_{12}$ tel que le cyclopropylène et le cyclobutylène, un radical alkylène linéaire ou ramifié en $C_1 - C_{18}$ tel que le méthylène et l'éthylène, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges.
- [0116] De préférence, R_6 est choisi parmi un radical arylène en $C_6 - C_{14}$ tel que le phénylène, un radical cycloalkylène en $C_3 - C_{12}$ tel que le cyclopropylène et le cyclobutylène, un radical alkylène linéaire ou ramifié en $C_1 - C_{18}$ tel que le méthylène et l'éthylène, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges.
- [0117] De préférence, E représente un groupement $-O-R_3-O-$ dans lequel R_3 est choisi parmi un radical arylène en $C_6 - C_{14}$, un radical cycloalkylène en $C_3 - C_{12}$, un radical alkylène linéaire ou ramifié en $C_1 - C_{18}$, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges.
- [0118] Plus préférentiellement, E représente un groupement $-O-R_3-O-$ dans lequel R_3 représente un radical alkylène linéaire ou ramifié en $C_1 - C_{18}$ tel que méthylène, butylène, propylène, éthylène, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s).
- [0119] Selon un mode de réalisation particulier, le composé (poly)carbodiimide est un copolymère dérivé d'alpha-méthylstyryl-isocyanates de formule (X) suivante :



- [0120] dans laquelle R représente indépendamment un groupe alkyle ayant de 1 à 24 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle ayant de 3 à 24 atomes de carbone ou un groupe aryle ayant de 6 à 24 atomes de carbone, et,
- [0121] n désigne un nombre entier allant de 2 à 100.
- [0122] Dans ce mode de réalisation, le terme « groupe alkyle » est tel que défini précédemment.
- [0123] Dans ce mode de réalisation, le terme « groupe cycloalkyle » est tel que défini précédemment.
- [0124] Dans ce mode de réalisation, n peut désigner un nombre entier allant de 2 à 50, de préférence de 3 à 30, plus préférentiellement de 5 à 10.
- [0125] Selon un autre mode de réalisation particulier, le composé (poly)carbodiimide est un composé de formule (XI) suivante :



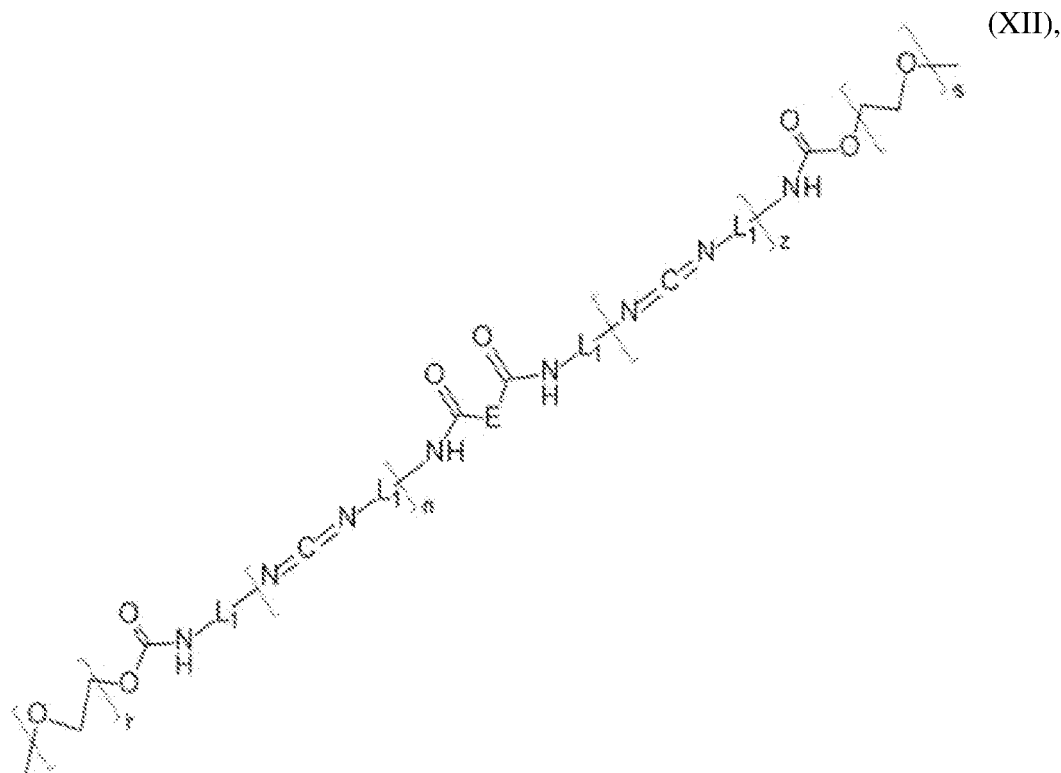
- [0126] dans laquelle R représente indépendamment un groupe alkyl ayant de 1 à 24 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle ayant de 3 à 24 atomes de carbone, ou un groupe aryle ayant de 6 à 24 atomes de carbone.
- [0127] Le « groupe alkyle », le « groupe cycloalkyle » et le « groupe aryle » sont tels que définis précédemment.
- [0128] Selon un mode de réalisation préféré, le composé (poly)carbodiimide est choisi parmi les composés de formule (I) ou de formule (II) dans laquelle :
- [0129] - X₁ et X₂ représentent indépendamment un atome d'oxygène ;
- [0130] - R₁ et R₂, sont choisis indépendamment parmi les dialkylaminoalcools, les esters alkyls d'acide hydroxycarboxylique et les éthers monoalkyliques de (poly)alkylèneglycol, dans lesquels un groupement hydroxy a été retiré, et leurs mélanges, de préférence, des éthers monoalkyliques de (poly)alkylèneglycol, dans lesquels un groupement hydroxy a été retiré, plus préférentiellement, le composé de

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

- [0131] - n et z , lorsqu'ils sont présents, désignent un nombre entier allant de 1 à 20, avec $n+z \geq 2$ et w est égal à 1 ;
- [0132] - L_1 , lorsqu'il est présent, est choisi parmi un radical hydrocarboné aliphatique divalent en C_1-C_{18} , un radical cycloalkylène en C_3-C_{15} , un groupement hétérocycloalkylène en C_3-C_{12} , ou un groupement arylène en C_6-C_{14} , et leurs mélanges, de préférence, un radical cycloalkylène en C_3-C_{15} ;
- [0133] - A , lorsqu'il est présent, est choisi parmi un radical hydrocarboné aliphatique divalent en C_1-C_{18} , un radical cycloalkylène en C_3-C_{15} , un groupement hétérocycloalkylène en C_3-C_{12} , ou un groupement arylène en C_6-C_{14} , et leurs mélanges, de préférence, un radical cycloalkylène en C_3-C_{15} ;
- [0134] - E , lorsqu'il est présent, représente indépendamment un groupement choisi parmi :
- [0135] - $-O-R_3-O-$; $-S-R_4-S-$; $-R_5-N(R_6)-R_4-N(R_6)-R_5-$;
- [0136] dans lequel R_3 et R_4 sont choisis indépendamment parmi un radical arylène en C_6-C_{14} , un radical cycloalkylène en C_3-C_{12} , un radical alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_{18} , éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges ;
- [0137] - lorsque R_5 n'est pas une liaison covalente, R_5 , lorsqu'il est présent, est choisi parmi un radical arylène en C_6-C_{14} , un radical cycloalkylène en C_3-C_{12} , un radical alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_{18} , éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges ; et
- [0138] - R_6 , lorsqu'il est présent, est choisi parmi un radical arylène en C_6-C_{14} , un radical cycloalkylène en C_3-C_{12} , un radical alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_{18} , éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges.
- [0139] De préférence, le composé (poly)carbodiimide est choisi parmi les composés de formule (II) dans laquelle :
- [0140] - X_1 et X_2 représentent indépendamment un atome d'oxygène ;
- [0141] - R_1 et R_2 , sont choisis indépendamment parmi les dialkylaminoalcools, les esters alkyls d'acide hydroxycarboxylique et les éthers monoalkyliques de (poly)alkylèneglycol, dans lesquels un groupement hydroxy a été retiré, et leurs mélanges ;
- [0142] - n et z désignent un nombre entier allant de 1 à 20, avec $n+z \geq 2$ et w est égal à 1 ;
- [0143] - L_1 est choisi parmi un radical hydrocarboné aliphatique divalent en C_1-C_{18} , un radical cycloalkylène en C_3-C_{15} , un groupement hétérocycloalkylène en C_3-C_{12} , ou un groupement arylène en C_6-C_{14} , et leurs mélanges ;

- [0144] - E représente indépendamment un groupement choisi parmi :
- [0145] - -O-R₃-O-; -S-R₄-S-; -R₅-N(R₆)-R₄-N(R₆)-R₅- ;
- [0146] dans lequel R₃ et R₄ sont choisis indépendamment parmi un radical arylène en C₆-C₁₄, un radical cycloalkylène en C₃-C₁₂, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C₁-C₁₈, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges ;
- [0147] - lorsque R₅ n'est pas une liaison covalente, R₅ est choisi parmi un radical arylène en C₆-C₁₄, un radical cycloalkylène en C₃-C₁₂, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C₁-C₁₈, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges ; et
- [0148] - R₆ est choisi parmi un radical arylène en C₆-C₁₄, un radical cycloalkylène en C₃-C₁₂, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C₁-C₁₈, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges.
- [0149] Plus préférentiellement, le composé (poly)carbodiimide est choisi parmi les composés de formule (II) dans laquelle :
- [0150] - X₁ et X₂ représentent indépendamment un atome d'oxygène ;
- [0151] - R₁ et R₂, sont indépendamment des éthers monoalkyliques de (poly)alkylèneglycol, dans lesquels un groupement hydroxy a été retiré ;
- [0152] - n et z désignent un nombre entier allant de 1 à 20, avec n+z ≥ 2 et w est égal à 1 ;
- [0153] - L₁ est un radical cycloalkylène en C₃-C₁₅ ;
- [0154] - E représente indépendamment un groupement choisi parmi :
- [0155] - -O-R₃-O-; -S-R₄-S-; -R₅-N(R₆)-R₄-N(R₆)-R₅-;
- [0156] dans lequel R₃ et R₄ sont choisis indépendamment parmi un radical arylène en C₆-C₁₄, un radical cycloalkylène en C₃-C₁₂, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C₁-C₁₈, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges ;
- [0157] - lorsque R₅ n'est pas une liaison covalente, R₅ est choisi parmi un radical arylène en C₆-C₁₄, un radical cycloalkylène en C₃-C₁₂, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C₁-C₁₈, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges ; et
- [0158] - R₆ est choisi parmi un radical arylène en C₆-C₁₄, un radical cycloalkylène en C₃-C₁₂, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C₁-C₁₈, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges.
- [0159] Encore plus préférentiellement, le composé (poly)carbodiimide est choisi parmi les composés de formule (II) dans laquelle :
- [0160] - X₁ et X₂ représentent indépendamment un atome d'oxygène ;
- [0161] - R₁ et R₂, représentent indépendamment le composé de formule (VI) suivante :
- [0162] R₁₃-[O-CH₂-C(H)(R₁₄)]_q- (VI),
- [0163] dans laquelle R₁₃ représente un groupe alkyle en C₁-C₄ ou un phényle, de préférence un groupe alkyle en C₁-C₄, plus préférentiellement un méthyle, R₁₄ représente un atome

- d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 , de préférence un atome d'hydrogène et q désigne un nombre entier allant de 4 à 30 ;
- [0164] - n et z désignent un nombre entier allant de 1 à 20, avec $n+z$ allant de 4 à 10 et w est égal à 1 ;
- [0165] - L_1 est un radical cycloalkylène en C_3-C_{15} tel que le cyclopentylène, le cycloheptylène, le cyclohexylène et le 4,4-dicyclohexylène méthane ; et
- [0166] - E représente un groupement $-O-R_3-O-$ dans lequel R_3 est choisi parmi un radical arylène en C_6-C_{14} , un radical cycloalkylène en C_3-C_{12} , un radical alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_{18} , éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges.
- [0167] Encore plus préférentiellement, le composé (poly)carbodiimide est choisi parmi les composés de formule (II) dans laquelle :
- [0168] - X_1 et X_2 représentent indépendamment un atome d'oxygène ;
- [0169] - R_1 et R_2 , représentent indépendamment le composé de formule (VI) suivante :
- [0170] $R_{13}-[O-CH_2-C(H)(R_{14})]_q-$ (VI)
- [0171] dans laquelle R_{13} représente un groupe alkyle en C_1-C_4 ou un phényle, de préférence un groupe alkyle en C_1-C_4 , plus préférentiellement un méthyl, R_{14} représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 , de préférence un atome d'hydrogène et q désigne un nombre entier allant de 4 à 30 ;
- [0172] - n et z désignent un nombre entier allant de 1 à 20, avec $n+z$ allant de 4 à 10 et w est égal à 1 ;
- [0173] - L_1 est un radical cycloalkylène en C_3-C_{15} tel que le cyclopentylène, le cycloheptylène, le cyclohexylène, le 4,4-dicyclohexylène méthane, de préférence le 4,4-dicyclohexylène méthane ; et
- [0174] - E représente un groupement $-O-R_3-O-$ dans lequel R_3 représente un radical alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_{18} tel que méthylène, propylène, butylène éthylène, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s).
- [0175] Selon un mode de réalisation préféré, le composé (poly)carbodiimide est un composé de formule (XII) suivante :



- [0176] dans laquelle L1 est le 4,4-dicyclohexylène méthane, n et z désignent un nombre entier allant de 1 à 20, avec n+z allant de 4 à 10, E représente un groupement -O-R₃-O- dans lequel R₃ représente un radical alkylène linéaire ou ramifié en C₁-C₁₈ tel que méthylène, propylène, butylène éthylène, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et r et s désignent un nombre entier allant de 4 à 30.
- [0177] Avantageusement, le ou les composé(s) (poly)carbodiimide(s) tels que définis précédemment sont présents en une teneur totale allant de 0,01 à 20% en poids, de préférence de 0,1 à 15% en poids, plus préférentiellement de 0,2 à 10% en poids, encore plus préférentiellement de 0,5 à 8% en poids, mieux de 1 à 6% en poids par rapport au poids total de la composition C.

Agent colorant

- [0178] La composition C employée dans le cadre du procédé selon l'invention comprend au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges.
- [0179] De préférence, la composition C employée dans le cadre du procédé selon l'invention comprend au moins un pigment.
- [0180] 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 %.
- [0181] 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.

- [0182] Ils peuvent être naturels, d'origine naturelle, ou non.
- [0183] Ces pigments peuvent se présenter sous forme de poudre ou de pâte pigmentaire. Ils peuvent être enrobés ou non enrobés.
- [0184] 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.
- [0185] 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.
- [0186] 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.
- [0187] 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.
- [0188] 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.
- [0189] 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 :
- [0190] - JAUNE COSMENYL IOG : Pigment YELLOW 3 (CI 11710) ;
- [0191] - JAUNE COSMENYL G : Pigment YELLOW 1 (CI 11680) ;
- [0192] - ORANGE COSMENYL GR : Pigment ORANGE 43 (CI 71105) ;

- [0193] - ROUGE COSMENYL R : Pigment RED 4 (CI 12085) ;
- [0194] - CARMIN COSMENYL FB : Pigment RED 5 (CI 12490) ;
- [0195] - VIOLET COSMENYL RL : Pigment VIOLET 23 (CI 51319) ;
- [0196] - BLEU COSMENYL A2R : Pigment BLUE 15.1 (CI 74160) ;
- [0197] - VERT COSMENYL GG : Pigment GREEN 7 (CI 74260) ;
- [0198] - NOIR COSMENYL R : Pigment BLACK 7 (CI 77266).
- [0199] 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.
- [0200] 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.
- [0201] 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.
- [0202] 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).
- [0203] À titre d'exemples de laques, on peut citer le produit connu sous la dénomination suivante : D & C Red 7 (CI 15 850 :1).
- [0204] 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.
- [0205] 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.
- [0206] 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 nacrés 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).

- [0207] On peut également citer les nacrés 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 nacrés 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 nacrés 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 nacrés de teinte brune notamment commercialisées par la société BASF sous la dénomination Nu-antique Copper 340XB (Cloisonne) et Brown CL4509 (Chromalite) ; les nacrés à reflet cuivre notamment commercialisées par la société BASF sous la dénomination Copper 340A (Timica) ; les nacrés à reflet rouge notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Sienna Fine (17386) (Colorona) ; les nacrés à reflet jaune notamment commercialisées par la société BASF sous la dénomination Yellow (4502) (Chromalite) ; les nacrés de teinte rouge à reflet or notamment commercialisées par la société BASF sous la dénomination Sunstone G012 (Gemtone) ; les nacrés roses notamment commercialisées par la société BASF sous la dénomination Tan opale G005 (Gemtone) ; les nacrés noires à reflet or notamment commercialisées par la société BASF sous la dénomination Nu antique bronze 240 AB (Timica), les nacrés bleues notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Matte Blue (17433) (Microna), les nacrés blanches à reflet argenté notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Xirona Silver et les nacrés orangées rosées vert doré notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Indian Summer (Xirona) et leurs mélanges.
- [0208] Toujours à titre d'exemple de nacrés, on peut citer également les particules comportant un substrat de borosilicate enrobé d'oxyde de titane.
- [0209] Des particules à substrat de verre revêtu d'oxyde de titane sont notamment vendues sous la dénomination METASHINE MC1080RY par la société TOYAL.
- [0210] Enfin, comme exemples de nacrés, 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.

- [0211] 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.
- [0212] 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.
- [0213] Ces particules peuvent présenter des formes variées, notamment être en forme de plaquettes ou globulaires, en particulier sphériques.
- [0214] 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.
- [0215] 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.
- [0216] Lorsque les particules réfléchissantes présentent une structure multicouche, celles-ci peuvent par exemple comporter un substrat naturel ou synthétique, notamment un substrat synthétique au moins partiellement enrobé par au moins une couche d'un matériau réfléchissant notamment d'au moins un métal ou matériau métallique. Le substrat peut être monomatière, multi matériaux, organique et/ou inorganique.
- [0217] 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.
- [0218] Le matériau réfléchissant peut comporter une couche de métal ou d'un matériau métallique.
- [0219] 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.

- [0220] 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.
- [0221] 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.
- [0222] 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.
- [0223] 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.
- [0224] 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.
- [0225] 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.
- [0226] 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.
- [0227] Les pigments peuvent être dispersés dans la composition grâce à un agent dispersant.
- [0228] L'agent dispersant sert à protéger les particules dispersées contre leur agglomération ou floculation. Cet agent dispersant peut-être un tensioactif, un oligomère, un polymère ou un mélange de plusieurs d'entre eux, portant une ou des fonctionnalités ayant une affinité forte pour la surface des particules à disperser. En particulier, ils peuvent s'accrocher physiquement ou chimiquement à la surface des pigments. Ces dispersants présentent, en outre, au moins un groupe fonctionnel compatible ou soluble dans le

milieu continu. En particulier, on utilise les esters de l'acide hydroxy-12 stéarique en particulier et d'acide gras en C8 à C20 et de polyol comme le glycérol, la diglycérine, tel que le stéarate d'acide poly(12-hydroxystéarique) de poids moléculaire d'environ 750g/mole tel que celui vendu sous le nom de Solsperse 21 000 par la société Avecia, le polyglycéryl-2 dipolyhydroxystéarate (nom CTFA) vendu sous la référence Dehymyls PGPH par la société Henkel ou encore l'acide polyhydroxystéarique tel que celui vendu sous la référence Arlacel P100 par la société Uniqema et leurs mélanges.

- [0229] 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.
- [0230] Les pigments utilisés dans la composition peuvent être traités en surface par un agent organique.
- [0231] Ainsi les pigments préalablement traités en surface utiles dans le cadre de l'invention sont des pigments qui ont subi totalement ou partiellement un traitement de surface de nature chimique, électronique, électro-chimique, mécano-chimique ou mécanique, avec un agent organique tel que ceux qui sont décrits notamment dans *Cosmetics and Toiletries*, Février 1990, Vol. 105, p. 53-64 avant d'être dispersés dans la composition conforme à l'invention. Ces agents organiques peuvent être par exemple choisis parmi les cires, par exemple la cire de carnauba et la cire d'abeille ; les acides gras, les alcools gras et leurs dérivés, tels que l'acide stéarique, l'acide hydroxystéarique, l'alcool stéarylique, l'alcool hydroxystéarylique, l'acide laurique et leurs dérivés ; les tensio-actifs anioniques ; les lécithines ; les sels de sodium, potassium, magnésium, fer, titane, zinc ou aluminium d'acides gras, par exemple le stéarate ou laurate d'aluminium ; les alcoxydes métalliques ; le polyéthylène ; les polymères (méth)acryliques, par exemple les polyméthylméthacrylates ; les polymères et co-polymères contenant des motifs acrylates ; les alcanamines ; les composés siliconés, par exemple les silicones, notamment les polydiméthylsiloxanes, ; les composés organiques fluorés, par exemple les perfluoroalkyle éthers ; les composés fluoro-siliconés.
- [0232] 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.
- [0233] 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.
- [0234] De préférence, les pigments traités en surface sont recouverts par une couche

organique.

- [0235] 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.
- [0236] 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.
- [0237] De préférence, on utilisera un agent organique lié aux pigments de manière covalente.
- [0238] 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.
- [0239] De préférence, les traitements en surface des pigments sont choisis parmi les traitements suivants :
- [0240] - un traitement PEG-Silicone comme le traitement de surface AQ commercialisé par LCW ;
- [0241] - un traitement Méthicone comme le traitement de surface SI commercialisé par LCW ;
- [0242] - un traitement Diméthicone comme le traitement de surface Covasil 3.05 commercialisé par LCW ;
- [0243] - un traitement Diméthicone / Triméthylsiloxysilicate comme le traitement de surface Covasil 4.05 commercialisé par LCW ;
- [0244] - un traitement Myristate de Magnésium comme le traitement de surface MM commercialisé par LCW ;
- [0245] - un traitement Dimyristate d'Aluminium comme le traitement de surface MI commercialisé par Miyoshi ;
- [0246] - un traitement Perfluoropolyméthylisopropyl éther comme le traitement de surface FHC commercialisé par LCW ;
- [0247] - un traitement Isostéaryl Sébacate comme le traitement de surface HS commercialisé par Miyoshi ;
- [0248] - un traitement Phosphate de Perfluoroalkyle comme le traitement de surface PF commercialisé par Daito ;
- [0249] - un traitement Copolymère acrylate / Diméthicone et Phosphate de Perfluoroalkyle comme le traitement de surface FSA commercialisé par Daito ;
- [0250] - un traitement Polyméthylhydrogène siloxane / Phosphate de Perfluoroalkyle comme le traitement de surface FS01 commercialisé par Daito ;

- [0251] - un traitement Copolymère Acrylate / Diméthicone comme le traitement de surface ASC commercialisé par Daito ;
- [0252] - un traitement Isopropyl Titanium Triisostéarate comme le traitement de surface ITT commercialisé par Daito ;
- [0253] - un traitement copolymère Acrylate comme le traitement de surface APD commercialisé par Daito ;
- [0254] - un traitement Phosphate de Perfluoroalkyle / Isopropyl Titanium Triisostéarate comme le traitement de surface PF + ITT commercialisé par Daito.
- [0255] 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.
- [0256] 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 .
- [0257] 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.
- [0258] 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 :
- [0259] - 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,
- [0260] - les acrylates de silicone telles que Tego ® RC 902, Tego ® RC 922, Tego ® RC 1041, et Tego ® RC 1043, par commercialisée Evonik,
- [0261] - 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.
- [0262] Selon un mode de réalisation particulier, le ou les agents dispersants sont de type amino-silicone et sont cationiques.
- [0263] De préférence, le ou les pigment(s) est (sont) choisi(s) parmi les pigments minéraux, mixtes minéraux-organiques ou organiques.
- [0264] 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.

- [0265] 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.
- [0266] *Colorant direct*
- [0267] La composition C employée dans le cadre du procédé selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs colorant(s) direct(s).
- [0268] 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.
- [0269] 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.
- [0270] 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.
- [0271] A titre d'exemple de colorants acides 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; Acid Red 111, Acid Red 134, Acid yellow 38 ;
- [0272] A titre d'exemple de colorants azo anioniques pyrazolones on peut citer : Acid Red

- 195, Acid Yellow 23, Acid Yellow 27, Acid Yellow 76 Acid Yellow 17 ;
- [0273] A titre d'exemple de colorants anthraquinonique, 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 ; Acid Black 48 ;
- [0274] A titre d'exemple de colorants nitrés 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 ;
- [0275] A titre d'exemple de colorants triarylméthane 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.
- [0276] A titre d'exemple de colorants xanthéniques on peut citer : Acid Yellow 73 ; Acid Red 51 ; Acid Red 52, Acid Red 87 ; Acid Red 92 ; Acid Red 95 ; Acid Violet 9.
- [0277] A titre d'exemple de colorants indoliques on peut citer : Acid Blue 74 ;
- [0278] À titre d'exemple de colorants quinoléines, on peut citer : Acid Yellow 2, Acid Yellow 3 et Acid Yellow 5.
- [0279] 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.
- [0280] Le ou les agents colorants peuvent être présents en une quantité totale allant de 0,001 à 20 % en poids, de préférence de 0,005 à 15 % en poids par rapport au poids total de la composition C, de préférence le ou les agents colorants sont choisis parmi les pigments.
- [0281] Le ou les pigment(s) peuvent être présents en une teneur totale allant de 0,05 à 20% en poids, de préférence de 0,1 à 15% en poids, mieux de 0,5 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition C.
- [0282] Le ou les colorant(s) direct(s) peuvent être présents en une teneur totale allant de 0,001 à 10% en poids, de préférence de 0,005 à 5% en poids par rapport au poids total de la composition C.
- [0283] Polymère comprenant au moins un groupe réactif choisi parmi les acides carboxyliques
- [0284] La composition C employée dans le cadre du procédé selon l'invention peut

- comprendre en outre au moins un polymère comprenant au moins un groupe réactif choisi parmi les acides carboxyliques, de préférence au moins un polymère acrylique.
- [0285] De préférence, le ou les polymères comprenant au moins un groupe réactif choisi parmi les acides carboxyliques, de préférence un polymère acrylique, sont sous forme de dispersions aqueuses de particules de polymères, plus préférentiellement sous forme de dispersions aqueuses de particules de polymères acryliques filmogènes.
- [0286] Ainsi, de préférence, la composition de coloration des cheveux C comprend au moins un polymère acrylique sous forme de dispersions aqueuses de particules de polymères acryliques.
- [0287] La ou les dispersions peuvent être de simples dispersions dans le milieu aqueux de la composition cosmétique. À titre de cas particulier de dispersions, on peut citer les latex.
- [0288] Par « *polymère* », on entend au sens de l'invention un composé correspondant à la ré-pétition d'un ou plusieurs motifs (ces motifs étant issus de composés appelés monomères). Ce ou ces motifs sont répétés au moins deux fois et de préférence au moins 3 fois.
- [0289] Par « *polymère filmogène* », on entend un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un film macroscopiquement continu sur un support, notamment sur les cheveux, et de préférence un film cohésif
- [0290] Par « *polymère acrylique* », on entend au sens de la présente invention un polymère synthétisé à partir d'au moins un monomère choisi parmi acide (méth)acrylique et/ou ester d'acide (méth)acrylique et/ou amide d'acide (méth)acrylique.
- [0291] Le ou les motifs issus des monomères acide (méth)acrylique du polymère peut (peuvent) éventuellement se présenter sous forme de sel(s), notamment de métal alcalin, de métal alcalino-terreux, d'ammonium ou de base organique.
- [0292] Les esters de l'acide (méth)acrylique (encore appelés les (méth)acrylates) sont avantageusement choisis parmi les (méth)acrylates d'alkyle, en particulier d'alkyle en C₁ à C₃₀, de préférence en C₁ à C₂₀, mieux en C₁ à C₁₀, des (méth)acrylates d'aryle, en particulier d'aryle en C₆ à C₁₀, des (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, en particulier d'hydroxyalkyle en C₂ à C₆.
- [0293] Parmi les (méth)acrylates d'alkyle, on peut citer le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'éthyle, le (méth)acrylate de butyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate d'éthyl-2 hexyle, le (méth)acrylate de lauryle, le (méth)acrylate de cyclohexyle.
- [0294] Parmi les (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, on peut citer l'acrylate d'hydroxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate d'hydroxyéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxypropyle.
- [0295] Parmi les (méth)acrylates d'aryle, on peut citer l'acrylate de benzyle et l'acrylate de

phényle.

- [0296] Les esters de l'acide (méth)acrylique particulièrement préférés sont les (méth)acrylates d'alkyle, de préférence d'alkyle en C₁ à C₃₀, plus préférentiellement en C₁ à C₂₀, encore mieux en C₁ à C₁₀, et encore plus particulièrement en C₁ à C₄.
- [0297] Selon la présente invention, le groupement alkyle des esters peut être fluoré, voire perfluoré, c'est-à-dire qu'une partie ou la totalité des atomes d'hydrogène du groupement alkyle sont substitués par des atomes de fluor.
- [0298] Comme amides de l'acide (méth)acrylique, on peut par exemple citer les (méth)acrylamides, ainsi que les N-alkyl (méth)acrylamides, en particulier d'alkyl en C₂ à C₁₂. Parmi les N-alkyl (méth)acrylamides, on peut citer le N-éthyl acrylamide, le N-t-butyl acrylamide, le N-t-octyl acrylamide et le N-undécylacrylamide.
- [0299] Le polymère acrylique selon l'invention peut être un homopolymère ou un copolymère, avantageusement un copolymère, encore mieux un copolymère d'acide (méth)acrylique et d'esters d'acide (méth)acrylique.
- [0300] De préférence, le ou les polymères acryliques selon l'invention comprennent un ou plusieurs motifs issus des monomères suivants :
- [0301] a) acide (méth)acrylique ; et
- [0302] b) (méth)acrylate d'alkyle en C₁ à C₃₀, plus préférentiellement en C₁ à C₂₀, encore mieux en C₁ à C₁₀, et encore plus particulièrement en C₁ à C₄.
- [0303] De préférence, la dispersion aqueuse de particules de polymères acryliques ne comprend pas de tensioactif. On entend par le terme « *tensioactif* » tout agent capable de modifier la tension superficielle entre deux surfaces.
- [0304] Parmi les polymères acryliques selon l'invention, on peut citer les copolymères d'acide (méth)acrylique et de (méth)acrylate de méthyle ou d'éthyle, en particulier les copolymères d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle tels que le composé vendu sous la dénomination commerciale LUVIMER MAE par la société BASF, ou le composé Polyacrylate-2 crosspolymer vendu sous la dénomination commerciale FIXATE SUPERHOLD POLYMER par la société LUBRIZOL, ou le composé Acrylate Copolymer vendu sous la dénomination commerciale DAITOSOL 3000VP3 par la société DAITO KASEI KOGYO, ou encore le composé Acrylate Copolymer vendu sous la dénomination commerciale DAITOSOL 3000SLPN-PE1 par la société DAITO KASEI KOGYO.
- [0305] Le polymère acrylique peut optionnellement comprendre un ou plusieurs monomères additionnels, différents des monomères acide (méth)acrylique et/ou ester d'acide (méth)acrylique et/ou amide d'acide (méth)acrylique.
- [0306] À titre de monomère additionnel, on citera par exemple les monomères styréniques, en particulier le styrène et l'alpha-méthylstyrène, et de préférence le styrène.
- [0307] En particulier, le polymère acrylique peut être un copolymère styrène/(méth)acrylate,

et notamment un polymère choisi parmi les copolymères issus de la polymérisation d'au moins un monomère styrénique et au moins un monomère (méth)acrylate d'alkyle en C_1 à C_{20} , de préférence en C_1 à C_{10} .

- [0308] Le monomère (méth)acrylate d'alkyle en C_1 à C_{10} peut être choisi parmi l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate d'hexyle, l'acrylate d'octyle, l'acrylate de 2-éthyle hexyle.
- [0309] Comme polymère acrylique, on peut citer les copolymères styrène/(méth)acrylate(s) commercialisés sous la dénomination JONCRYL 77 par la société BASF, sous la dénomination YODOSOL GH41F par la société AKZO NOBEL et sous la dénomination SYNTRAN 5760 CG par la société INTERPOLYMER.
- [0310] De préférence, le polymère acrylique est sous forme de dispersion aqueuse.
- [0311] De préférence, la composition C comprend au moins une dispersion aqueuse de particules de polymères acryliques. Plus préférentiellement, la composition C comprend au moins une dispersion aqueuse de particules de polymères acryliques comprenant un ou plusieurs motifs issus des monomères suivants :
 - [0312] a) acide (méth)acrylique; et
 - [0313] b) (méth)acrylate d'alkyle en C_1 à C_{30} , plus préférentiellement en C_1 à C_{20} , encore mieux en C_1 à C_{10} , et encore plus particulièrement en C_1 à C_4 .
- [0314] De préférence, la dispersion aqueuse de particules de polymère acrylique a une teneur en polymère(s) acryliques (ou matière active, ou matière sèche) sur la base du poids de la dispersion de 20 à 60% en poids, plus préférentiellement de 22 à 55% en poids et mieux encore de 25 à 50% en poids.
- [0315] Avantagusement, la teneur totale du ou des polymères comprenant au moins un groupe réactif choisi parmi les acides carboxyliques, de préférence du ou des polymères acryliques tels que définis ci-avant, va de 0,1 à 35% en poids, plus préférentiellement de 0,5 à 30% en poids, mieux encore de 1 à 20% en poids, et encore plus préférentiellement de 3 à 15% en poids par rapport au poids total de la composition C.
- [0316] Selon un mode de réalisation particulier, la teneur totale de la ou des dispersion(s) aqueuse(s) de particules de polymère(s) acrylique(s) va de préférence de 0,1 à 35% en poids, plus préférentiellement de 0,5 à 30% en poids, mieux encore de 1 à 20% en poids, et encore plus préférentiellement de 3 à 15% en poids par rapport au poids total de la composition C.

Solvants

- [0317] La composition C selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs solvants organiques.
- [0318] À titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C_1 - C_4 , tels que l'éthanol et l'isopropanol ; les polyols et éthers de polyols comme le 2-butoxyéthanol, le 1,2-hexanediol le propylèneglycol, le pentylène glycol, le mono-

méthyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques, notamment les monoalcools aromatiques comme l'alcool benzylique, le phénoxyéthanol, et leurs mélanges.

[0319] Les solvants organiques peuvent être présents en une teneur totale comprise entre 0,01 et 80% en poids, de préférence entre 0,05 et 60% en poids et plus préférentiellement compris inclusivement entre 0,1 et 50% en poids par rapport au poids total de la composition C.

[0320] La composition C employée dans le cadre du procédé selon l'invention peut être aqueuse. La teneur en eau peut aller de 1 à 90% en poids, de préférence de 10 à 80% en poids, plus préférentiellement de 20 à 70% en poids par rapport au poids total de la composition C.

Additifs

[0321] La composition de coloration des cheveux C employée dans le cadre du procédé selon l'invention peut contenir tout adjuvant ou additif habituellement utilisé.

[0322] 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 tensio-actifs anioniques, cationiques, non ioniques ou amphotères, les protéines, les vitamines, les polymères différents des polymères précédemment décrits, les conservateurs, les silicones aminées et/ou non aminées, les huiles, les cires différentes des silicones sous forme de cire, et leurs mélanges.

[0323] La composition de coloration des cheveux C employée dans le cadre du procédé selon l'invention peut se présenter notamment sous forme de suspension, de dispersion, de gel, d'émulsion, notamment émulsion huile-dans-eau (H/E) ou eau-dans-huile (E/H), ou multiple (E/H/E ou polyol/H/E ou H/E/H), sous forme de crème, de mousse, de stick, de dispersion de vésicules notamment de lipides ioniques ou non, de lotion biphasé ou multiphasé.

[0324] L'homme du métier pourra choisir la forme galénique appropriée, ainsi que sa méthode de préparation, sur la base de ses connaissances générales, en tenant compte d'une part de la nature des constituants utilisés, notamment de leur solubilité dans le support, et d'autre part de l'application envisagée pour la composition.

[0325] 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 C.

Composition T

[0326] Le procédé de coloration selon l'invention comprend également b) l'application sur les cheveux d'une composition T comprenant de l'eau et au moins un acide, le pH de

ladite composition T étant inférieur ou égal à 6.

- [0327] De préférence, le pH de la composition T est inférieur ou égal à 5, préférentiellement inférieur ou égal à 4, plus préférentiellement allant de 1 à 3,5.
- [0328] La composition T selon l'invention comprend au moins un acide.
- [0329] Par acide, au sens de la présente invention, on entend un acide organique ou inorganique et/ou ses bases associées présentant un pKa inférieur ou égal à 7, de préférence inférieur ou égal à 6, allant notamment de 1 à 6, de préférence de 2 à 5.
- [0330] Les acides utilisés dans la composition T selon l'invention peuvent être choisis parmi les acides organiques et/ou inorganiques.

Acide organique

- [0331] Dans un mode de réalisation particulier, les acides sont choisis parmi les acides organiques, de préférence choisis parmi les acides mono, di et/ou tricarboxyliques et/ou sulfoniques et leurs mélanges.
- [0332] Plus préférentiellement, les acides organiques sont choisis parmi les acides mono, di et/ou tricarboxyliques, saturés ou insaturés, de préférence saturés, préférentiellement choisis parmi l'acide propanoïque, l'acide butanoïque, l'acide acétique, l'acide lactique, l'acide citrique, l'acide maléique, l'acide glycolique, l'acide glyoxylique, l'acide salicylique, l'acide malique, l'acide oxalique, l'acide succinique et l'acide tartrique et leurs mélanges.
- [0333] De préférence, les acides utilisés dans la composition T sont choisis parmi l'acide citrique, l'acide acétique, l'acide oxalique et l'acide succinique et leurs mélanges, plus préférentiellement l'acide citrique.
- [0334] De préférence, les acides carboxyliques sont choisis parmi les acides di et/ou tricarboxyliques plus préférentiellement choisis parmi les acides tricarboxyliques.

Acides inorganiques

- [0335] Dans un autre mode de réalisation particulier, les acides utilisés dans la composition T selon l'invention sont choisis parmi les acides inorganiques, de préférence choisis parmi l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide nitrique, l'acide phosphorique, et leurs mélanges, plus préférentiellement parmi les acides chlorhydrique, phosphorique et leurs mélanges.
- [0336] De préférence l'acide inorganique est l'acide phosphorique.
- [0337] Le ou les acides peuvent être présents dans la composition T selon l'invention dans une teneur allant de 0,2 à 10% en poids, de préférence de 0,2 à 2% en poids, et plus préférentiellement de 0,2 à 1% en poids par rapport au poids total de la composition.
- [0338] Selon un mode de réalisation préféré, le ou les acides sont choisis parmi les acides organiques.
- [0339] De manière particulièrement préférée, les acides utilisés dans la composition T sont

choisis parmi l'acide citrique, l'acide acétique, l'acide chlorhydrique, l'acide phosphorique, l'acide oxalique, l'acide succinique et leurs mélanges.

[0340] La composition T comprend de l'eau, de préférence dans une teneur d'au moins 10% en poids d'eau, plus préférentiellement de 40 à 99,9% en poids d'eau, encore plus préférentiellement de 70 à 99,9% en poids d'eau par rapport au poids total de la composition T.

[0341] De manière particulièrement préférée, la composition T contient uniquement de l'eau et le ou les acides décrits précédemment.

Procédé

[0342] L'application sur les cheveux de la composition T comprenant au moins un acide tel que défini précédemment peut être effectuée sur cheveux secs ou humides, ainsi que sur tous types de cheveux, clairs ou foncés, naturels ou colorés, permanentés, décolorés ou défrisés.

[0343] Les cheveux peuvent être rincés ou non rincés après l'application de la composition T. Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les cheveux ne sont pas rincés à l'eau ou lavés après application de la composition T comprenant de l'eau et au moins un acide tel que défini précédemment.

[0344] Plus préférentiellement, une étape de séchage est mise en œuvre directement après application de la composition T comprenant de l'eau et au moins un acide tel que défini précédemment, sans rinçage ou lavage entre l'application de la composition T et le séchage.

[0345] L'application de la composition T comprenant de l'eau et au moins un acide tel que défini précédemment peut être effectuée à température ambiante (entre 15 à 25°C).

[0346] L'application de la composition T peut être réalisée en pré-traitement et/ou en post-traitement.

[0347] Application de la composition T en pré-traitement :

[0348] Dans un mode de réalisation particulier, l'étape b) se déroule avant l'étape a). Ainsi, dans ce mode, la composition T comprenant de l'eau et au moins un acide tel que défini précédemment est appliquée en pré-traitement.

[0349] On peut attendre entre 1 minute et 6 heures, en particulier entre 1 minute et 2 heures, plus particulièrement entre 1 minute et 1 heure, plus préférentiellement entre 1 minute et 30 minutes, avant l'application de la composition C sur les cheveux.

[0350] De préférence, le temps de pose est compris entre 1 minute et 20 minutes avant l'application de la composition de coloration des cheveux C sur les cheveux.

[0351] Selon un mode de réalisation de l'invention, les cheveux ne sont pas rincés après application de la composition T, l'application de la composition T étant immédiatement suivie de l'application de la composition de coloration des cheveux C.

[0352] La composition de coloration des cheveux C décrite ci-dessus peut être mise en

œuvre sur cheveux secs ou humides, ainsi que sur tous types de cheveux, clairs ou foncés, naturels ou colorés, permanentés, décolorés ou défrisés. De préférence la composition de coloration des cheveux C est appliquée sur cheveux secs.

- [0353] De préférence, une étape de rinçage, d'essorage et/ou de séchage est mise en œuvre après l'application de la composition C sur les cheveux. Plus préférentiellement, une étape de séchage est mise en œuvre après l'application de la composition C sur les cheveux.
- [0354] 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.
- [0355] L'application de la composition C sur les cheveux est généralement mise en œuvre à température ambiante (entre 15 à 25°C).
- [0356] Après l'application de la composition C, les cheveux peuvent être laissés à sécher ou séchés, par exemple à une température supérieure ou égale à 30 °C.
- [0357] Le procédé selon l'invention peut ainsi comprendre une étape d'application de chaleur sur les fibres kératiniques à l'aide d'un outil chauffant.
- [0358] L'étape d'application de chaleur du procédé de l'invention peut être mise en œuvre à l'aide d'un casque, d'un sèche-cheveux, d'un fer à lisser ou à boucler, d'un climazon, ... De préférence, l'étape d'application de chaleur du procédé de l'invention est mise en œuvre à l'aide d'un sèche-cheveux.
- [0359] 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.
- [0360] 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.
- [0361] De préférence, si les cheveux sont séchés, ils le sont, en plus d'un apport de chaleur, avec un flux d'air. Ce flux d'air pendant le séchage permet d'améliorer l'individualisation du gainage.
- [0362] De préférence, l'invention est un procédé de coloration des cheveux comprenant :
- [0363] (1) l'application sur les cheveux d'au moins une composition T comprenant de l'eau et au moins un acide tel que défini précédemment, le pH de ladite composition T étant inférieur ou égal à 6, puis
- [0364] (2) optionnellement, une étape de séchage des cheveux ; puis
- [0365] (3) l'application sur les cheveux d'au moins une composition de coloration des cheveux C comprenant :
- [0366] (i) au moins un composé (poly)carbodiimide tel que défini précédemment ;
- [0367] (ii) au moins un agent colorant tel que défini précédemment ; et
- [0368] (iii) optionnellement au moins un polymère comprenant au moins un groupe réactif

choisi parmi les acides carboxyliques,

[0369] (4) optionnellement, une étape de lavage, de rinçage, d'essorage et/ou de séchage desdits cheveux.

[0370] Avantageusement, dans le procédé de coloration selon l'invention, l'étape a) ou (3) ci-dessus consiste à mélanger extemporanément au moment de l'emploi au moins deux compositions A et B pour obtenir une composition de coloration des cheveux C et à appliquer la composition de coloration des cheveux C sur les cheveux, avec :

[0371] - la composition A comprenant i) au moins un composé (poly)carbodiimide tel que défini précédemment ;

[0372] - la composition B comprenant ii) au moins un agent colorant tel que défini précédemment et optionnellement au moins un polymère comprenant au moins un groupe réactif choisi parmi les acides carboxyliques.

[0373] Selon un mode de réalisation préféré, le procédé de coloration selon l'invention est un procédé de coloration des cheveux comprenant :

[0374] (1) l'application sur les cheveux d'au moins une composition T comprenant de l'eau et au moins un acide tel que défini précédemment, le pH de ladite composition T étant inférieur ou égal à 6, puis

[0375] (2) optionnellement, une étape de séchage des cheveux ; puis

[0376] (3) une étape consistant à mélanger extemporanément au moment de l'emploi au moins deux compositions A et B pour obtenir une composition de coloration des cheveux C et à appliquer la composition C sur les cheveux, avec :

[0377] - la composition A comprenant i) au moins un composé (poly)carbodiimide tel que défini précédemment ;

[0378] - la composition B comprenant ii) au moins un agent colorant tel que défini précédemment ; et au moins un polymère comprenant au moins un groupe réactif choisi parmi les acides carboxyliques, puis

[0379] (4) optionnellement, une étape de lavage, de rinçage, d'essorage et/ou de séchage desdits cheveux.

[0380] De préférence, la composition A ne comprend pas d'agent colorant tel que défini précédemment.

[0381] Selon un mode de réalisation préféré, la composition B comprend au moins un pigment et au moins un polymère comprenant au moins un groupe réactif choisi parmi les acides carboxyliques, de préférence un polymère acrylique.

[0382] Selon ce mode de réalisation, les compositions A et B sont mélangées de préférence moins de 15 minutes avant l'application sur les cheveux, plus préférentiellement moins de 10 minutes avant l'application, mieux moins de 5 minutes avant l'application.

[0383] Le rapport pondéral entre la composition A et la composition B va de préférence 0,1 à 10, préférentiellement de 0,2 à 5, mieux de 0,5 à 2, voire de 0,6 à 1,5. Dans un mode

de réalisation particulier, le rapport pondéral entre la composition A et la composition B est égal à 1.

- [0384] La teneur totale du ou des composé(s) (poly)carbodiimide(s) va de préférence de 0,01 à 40% en poids, plus préférentiellement de 0,1 à 30% en poids, encore plus préférentiellement de 0,5 à 20% en poids, mieux de 1 à 15% en poids par rapport au poids total de la composition A.
- [0385] La teneur totale de polymère(s) comprenant au moins un groupe réactif choisi parmi les acides carboxyliques, de préférence de polymère(s) acrylique(s), va de préférence de 0,2 à 60% en poids, plus préférentiellement de 1 à 40% en poids, encore plus préférentiellement de 1 à 30% en poids, mieux de 2 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition B.
- [0386] Application de la composition T en post-traitement :
- [0387] Dans un autre mode de réalisation particulier, l'étape b) se déroule après l'étape a). Ainsi, dans ce mode, la composition T comprenant de l'eau et au moins un acide tel que défini précédemment est appliquée en post-traitement.
- [0388] On peut attendre entre 1 minute et 6 heures, en particulier entre 1 minute et 2 heures, plus particulièrement entre 1 minute et 1 heure, plus préférentiellement entre 1 minute et 30 minutes, après l'application de la composition T sur les cheveux.
- [0389] De préférence, le temps de pose est compris entre 1 minute et 20 minutes après l'application de la composition T sur les cheveux.
- [0390] La composition de coloration des cheveux C décrite ci-dessus peut être mise en œuvre sur cheveux secs ou humides, ainsi que sur tous types de cheveux, clairs ou foncés, naturels ou colorés, permanentés, décolorés ou défrisés.
- [0391] De préférence, la composition T est non rincée. A la suite de l'application de la composition T, une étape d'essorage et/ou de séchage des cheveux est mise en œuvre. Plus préférentiellement, une étape de séchage est mise en œuvre après l'application de la composition T sur les cheveux.
- [0392] 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.
- [0393] L'application de la composition C sur les cheveux est généralement mise en œuvre à température ambiante (entre 15 à 25°C).
- [0394] Après l'application de la composition T, les cheveux peuvent être laissés à sécher ou séchés, par exemple à une température supérieure ou égale à 30 °C.
- [0395] Le procédé selon l'invention peut ainsi comprendre une étape d'application de chaleur sur les fibres kératiniques à l'aide d'un outil chauffant.
- [0396] L'étape d'application de chaleur du procédé de l'invention peut être mise en œuvre à l'aide d'un casque, d'un sèche-cheveux, d'un fer à lisser ou à boucler, d'un climazon,

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

- [0397] 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.
- [0398] 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.
- [0399] De préférence, si les cheveux sont séchés, ils le sont, en plus d'un apport de chaleur, avec un flux d'air. Ce flux d'air pendant le séchage permet d'améliorer l'individualisation du gainage.
- [0400] De préférence, l'invention est un procédé de coloration des cheveux comprenant :
- [0401] (1) l'application sur les cheveux d'au moins une composition de coloration des cheveux C comprenant :
- [0402] (i) au moins un composé (poly)carbodiimide tel que défini précédemment ;
- [0403] (ii) au moins un agent colorant tel que défini précédemment ; et
- [0404] (iii) optionnellement au moins un polymère comprenant au moins un groupe réactif choisi parmi les acides carboxyliques, puis
- [0405] (2) optionnellement, une étape de lavage, de rinçage, d'essorage et/ou de séchage des cheveux ; puis
- [0406] (3) l'application sur les cheveux d'au moins une composition T comprenant de l'eau et au moins un acide tel que défini précédemment, le pH de ladite composition T étant inférieur ou égal à 6 ; puis
- [0407] (4) optionnellement, une étape de lavage, de rinçage, d'essorage et/ou de séchage desdits cheveux.
- [0408] Avantagement, dans le procédé de coloration selon l'invention, l'étape a) consiste à mélanger extemporanément au moment de l'emploi au moins deux compositions A et B pour obtenir une composition de coloration des cheveux C et à appliquer la composition de coloration des cheveux C sur les cheveux, avec :
- [0409] - la composition A comprenant i) au moins un composé (poly)carbodiimide tel que défini précédemment ;
- [0410] - la composition B comprenant ii) au moins un agent colorant tel que défini précédemment, et optionnellement au moins un polymère comprenant au moins un groupe réactif choisi parmi les acides carboxyliques.
- [0411] Selon un mode de réalisation préféré, le procédé de coloration selon l'invention est un procédé de coloration des cheveux comprenant :
- [0412] (1) une étape consistant à mélanger extemporanément au moment de l'emploi au moins deux compositions A et B pour obtenir une composition C et à appliquer la composition C sur les cheveux, avec :

- [0413] - la composition A comprenant i) au moins un composé (poly)carbodiimide tel que défini précédemment ;
- [0414] - la composition B comprenant ii) au moins un agent colorant tel que défini précédemment ; et optionnellement au moins un polymère comprenant au moins un groupe réactif choisi parmi les acides carboxyliques, puis
- [0415] (2) optionnellement, une étape de lavage, de rinçage, d'essorage et/ou de séchage des cheveux ; puis
- [0416] (3) l'application sur les cheveux d'au moins une composition T comprenant de l'eau et au moins un acide tel que défini précédemment , le pH de ladite composition T étant inférieur ou égal à 6 ; puis
- [0417] (4) optionnellement, une étape de séchage desdits cheveux.
- [0418] De préférence, la composition A ne comprend pas d'agent colorant tel que défini précédemment.
- [0419] Selon un mode de réalisation préféré, la composition B comprend au moins un pigment et au moins un polymère comprenant au moins un groupe réactif choisi parmi les acides carboxyliques, de préférence au moins un polymère acrylique.
- [0420] Selon ce mode de réalisation, les compositions A et B sont mélangées de préférence moins de 15 minutes avant l'application sur les cheveux, plus préférentiellement moins de 10 minutes avant l'application, mieux moins de 5 minutes avant l'application.
- [0421] Le rapport pondéral entre la composition A et la composition B va de préférence 0,1 à 10, préférentiellement de 0,2 à 5, mieux de 0,5 à 2, voire de 0,6 à 1,5. Dans un mode de réalisation particulier, le rapport pondéral entre la composition A et la composition B est égal à 1.
- [0422] La teneur totale du ou des composé(s) (poly)carbodiimide(s) va de préférence de 0,01 à 40% en poids, plus préférentiellement de 0,1 à 30% en poids, encore plus préférentiellement de 0,5 à 20% en poids, mieux de 1 à 15% en poids par rapport au poids total de la composition A.
- [0423] La teneur totale de polymère(s) acrylique(s) va de préférence de 0,2 à 60% en poids, plus préférentiellement de 1 à 40% en poids, encore plus préférentiellement de 1 à 30% en poids, mieux de 2 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition B.

Dispositif à plusieurs compartiments (kit)

- [0424] La présente invention concerne également un dispositif pour la coloration des cheveux comprenant plusieurs compartiments contenant :
- [0425] * dans un premier compartiment, une composition T comprenant de l'eau et au moins un acide tel que défini précédemment, le pH de ladite composition T étant inférieur ou égal à 6 ;
- [0426] * dans un deuxième compartiment, une composition A comprenant au moins un composé (poly)carbodiimide tel que défini précédemment,

[0427] * dans un troisième compartiment, une composition B comprenant au moins un agent colorant, et optionnellement au moins un polymère comprenant au moins un groupe réactif choisi parmi les acides carboxyliques, de préférence un polymère acrylique tels que définis précédemment.

[0428] 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.

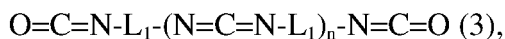
EXEMPLES

[0429] Le ou les (poly)carbodiimide(s) de l'invention sont accessibles par les méthodes de synthèses connues de l'Homme du métier à partir de produits commerciaux ou de réactifs synthétisables selon des réactions chimiques également connues de l'Homme du métier. On peut citer par exemple l'ouvrage *Sciences of Synthesis* – Houben – Weyl *Methods of Molecular Transformations*, 2005, Georg Thiem Verlag Kg, Rudigerstrasse 14, D-70469 Stuttgart, ou le brevet américain US 4,284,730 ou la demande canadienne CA 2 509 861.

[0430] Plus particulièrement le procédé de préparation des (poly)carbodiimides de l'invention met en œuvre lors d'une première étape un réactif diisocyanate (1) :

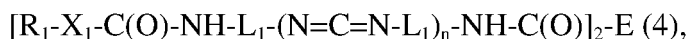


formule (1) dans laquelle L_1 est tel que défini précédemment qui réagit en présence de catalyseur de carboimidation (2) tel que ceux décrits dans US 4,284,730 notamment les catalyseurs phosphorés particulièrement choisis parmi les phospholènes oxydes et phospholènes sulfoxydes, les diaza et oxazaphospholanes,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



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

[0431] Pour obtenir des (poly)carbodiimides « symétriques », lors de la deuxième étape du procédé de préparation, le composé (3) réagit avec 1 équivalent molaire (1 éq) de réactif nucléophile $\text{R}_1-\text{X}_1-\text{H}$, puis 0,5 éq. de réactif $\text{H}-\text{E}-\text{H}$ avec R_1 , X_1 et E tels que définis précédemment, pour conduire au composé « symétrique » selon l'invention (4) :

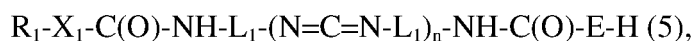


formule (4) dans laquelle R_1 , X_1 , L_1 , n , et E sont tels que définis précédemment.

Selon une variante pour obtenir le composé (4) à partir de (3) il est possible d'ajouter

en premier 0,5 éq. de réactif H-E-H, puis 1 éq. de réactif R₁-X₁-H.

- [0432] Pour obtenir des (poly)carbodiimides « dissymétriques », lors de la deuxième étape du procédé de préparation, le composé (3) réagit avec 1 équivalent molaire (1 éq) de réactif nucléophile R₁-X₁-H puis 1 éq. de réactif H-E-H avec R₁, X₁ et E tels que définis précédemment, pour conduire au composé (5) :

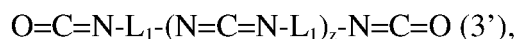


formule (5) dans laquelle R₁, X₁, L₁, n, et E sont tels que définis précédemment.

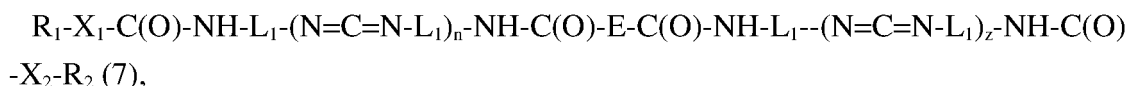
- [0433] Selon une variante pour obtenir le composé (5) à partir de (3) il est possible d'ajouter en premier 1 éq. de réactif R₁-X₁-H, puis 0,5 éq. de réactif H-E-H.

- [0434] Lors d'une troisième étape le composé (5) réagit avec 1 éq. de composé (6)

R₂-X₂-C(O)-NH-L₁-(N=C=N-L₁)_z-N=C=O (6), ledit composé (6) est préparé au préalable à partir de composé (3') :

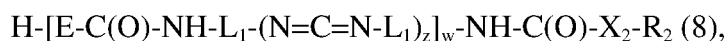


- [0435] formule (3') dans laquelle L₁ et z sont tels que définis précédemment qui réagit avec 1 éq de réactif nucléophile R₂-X₂-H avec L₁, R₂, X₂, et z tels que définis précédemment, pour conduire au composé dissymétrique (7) :



- [0436] Formule (7) dans laquelle R₁, X₁, L₁, R₂, X₂, n, z et E sont tels que définis précédemment.

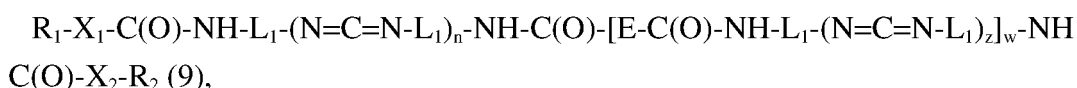
- [0437] Il est également possible de faire réagir 1 équivalent molaire de composé O=C=N-L₁ - (N=C=N-L₁)_z-N=C=O (3') avec 1/w équivalent molaire de H-E-H, puis 1 éq. de réactif nucléophile R₂-X₂-H pour conduire au composé (8) :



- [0438] formule (8) dans laquelle L₁, R₂, X₂, z et E sont tels que définis précédemment, et w est un entier compris entre 1 à 3, plus préférentiellement w = 1.

- [0439] Ce dernier composé (8) peut ensuite réagir avec 1 éq de composé (4') :

R₁-X₁-C(O)-NH-L₁-(N=C=N-L₁)_n-N=C=O (4'), (ledit composé (4') pouvant être synthétisé par réaction de 0,5 éq. de réactif nucléophile R₁-X₁-H avec 1 équivalent de composé (3)), pour conduire au (poly)carbodiimide de l'invention (9) :



formule (9) dans laquelle L₁, R₁, X₁, R₂, X₂, n, z, w, et E sont tels que définis précédemment.

- [0440] Les composés (poly)carbodiimides tout comme tous les intermédiaires réactionnels et réactifs peuvent être purifiés avec des méthodes classiques connues par l'Homme du métier, telles que l'extraction à l'eau et solvant organique non miscible dans l'eau, précipitation, centrifugation, filtration, et/ou chromatographie.

[0441] **Exemple 1 : Procédé de synthèse du composé (poly)carbodiimide**

[0442] Dans un ballon tricol de 500 mL muni d'un thermomètre, d'un agitateur et d'un tube à reflux, 50 g de dicyclohexylméthane 4,4'-diisocyanate et 0,5 g de

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

[0443] Le milieu réactionnel a été chauffé à 140°C sous azote pendant 4 heures en suivant la réaction par spectroscopie infrarouge à travers l'absorption des fonctions isocyanate entre 2200 et 2300 cm⁻¹, puis refroidi à 120°C.

[0444] Dans le milieu réactionnel sont introduits sous agitation un mélange de 5,3 g de poly-ethylene glycol monométhyl ether et de 1,2 g de 1,4-butanediol. La température de 120°C est maintenue jusqu'à la disparition totale des fonctions isocyanates suivis par spectroscopie infrarouge à 2200-2300 cm⁻¹, puis refroidi à température ambiante.

[0445] Après refroidissement à température ambiante, le milieu réactionnel est versé au goutte à goutte sous forte agitation dans un bécher en verre de 500 mL contenant 85g d'eau distillée pour conduire au produit désiré sous forme d'un liquide jaune translucide.

Exemple 2

[0446] Les compositions suivantes telles que décrites dans les tableaux 1, 2 et 3 ci-dessous ont été préparées : les quantités sont exprimées en g de matière première en l'état/100g, sauf mention contraire.

[0447] [Tableaux1]

Composition	T1	T2	T3	T4
Acide phosphorique	pH = 2,4	-	-	-
Acide chlorhydrique	-	pH = 2,4	-	-
Acide acétique	-	-	pH = 2,4	-
Acide citrique	-	-	-	pH = 2,4
Eau	Qsp 100	Qsp 100	Qsp 100	Qsp 100

[0448] [Tableaux2]

Composition	A
Polycarbodiimide ⁽¹⁾	17,5
Ethanol	20
Eau	Qsp 100

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

[0449] [Tableaux3]

Composition	B
Acrylates copolymère ⁽²⁾	29,2
Aminosilicone	8,8
Oxyde de fer CI 77491	12
Copolymère Divinyldiméthicone/ diméthicone (and) C ₁₂₋₁₃ Pareth-3 (and) C ₁₂₋₁₃ Pareth-23 ⁽³⁾	10,2
Ethanol	3,75
Conservateur(s)	qs
Eau	Qsp 100

[0450] (2) vendu par la société DAITO KASEI KOGYO sous la dénomination commerciale DAITOSOL 3000SLPN-PE1 (dispersion aqueuse à 30% de matière active),

[0451] (3) vendu par la société DOW CORNING sous la dénomination DOW CORNING HMW 2220 NON-IONIC EMULSION (Copolymère bloc divinyldiméthicone/ diméthicone en émulsion aqueuse) (à 60% de matière active)).

[0452] La composition A a ensuite été mélangée avec la composition B à un ratio 1 :1 pour obtenir la composition C selon l'invention.

Protocoles pour le procédé selon l'invention

[0453] *Procédé i : Composition T1 appliquée avant la composition de coloration des cheveux C (composition T1 en pré-traitement)*

[0454] La composition T1 décrite précédemment a été appliquée aux doigts sur des mèches de cheveux moyennement sensibilisées (SA20), à raison de 0,8 g de composition par gramme de mèche. Puis les mèches ont été séchées au sèche-cheveux tout en étant peignées à l'aide d'un peigne.

[0455] La composition de coloration des cheveux C a ensuite été appliquée aux doigts sur les mèches traitées avec la composition T1, à raison de 0,8 g de composition par gramme de mèche. Puis, les mèches de cheveux ont été séchées au sèche-cheveux tout en étant peignées à l'aide d'un peigne.

[0456] Les mèches de cheveux ont ensuite été stockées à l'étuve pendant 24 heures.

[0457] *Procédé ii : Compositions T1 à T4 appliquée après la composition de coloration des cheveux C (compositions T1 à T4 en post-traitement)*

[0458] La composition de coloration des cheveux C est appliquée aux doigts sur les mèches, à raison de 0,8 g de composition par gramme de mèche. Puis les mèches de cheveux sont séchées au sèche-cheveux tout en étant peignées à l'aide d'un peigne.

[0459] Les compositions T1-T4 décrites précédemment ont ensuite été appliquées aux doigts

sur des mèches de cheveux moyennement sensibilisées, à raison de 0,5 g de composition par gramme de mèche. Puis, les mèches ont été séchées au sèche-cheveux tout en étant peignées à l'aide d'un peigne.

[0460] Les mèches de cheveux ont ensuite été stockées à l'étuve pendant 24 heures.

Protocole pour le procédé comparatif

[0461] Le procédé comparatif est identique au procédé selon l'invention, excepté que les mèches ne sont pas pré ou post traitées avec une des compositions T1 à T4.

[0462] Les différents procédés mis en œuvre ont été résumés dans les tableaux 4 et 5 ci-dessous :

[0463] [Tableaux4]

	Invention - Composition T en pré-traitement	Comparatif
Procédés	P1 a)	P5
Pré-traitement acide	OUI	NON
Application des compositions	T1 puis C	C

[0464] [Tableaux5]

	Invention - Composition T en post-traitement			
Procédés	P1 b)	P2 b)	P3	P4
Post-traitement acide	OUI	OUI	OUI	OUI
Application des compositions	C puis T1	C puis T2	C puis T3	C puis T4

[0465] Ainsi, les procédés selon l'invention consistent en l'application d'une composition T et d'une composition de coloration des cheveux C :

[0466] - Procédé P1 a) : La composition T1 est appliquée en pré-traitement suivie de l'application de la composition de coloration des cheveux C ;

[0467] - Procédé P1 b) : La composition de coloration des cheveux C est appliquée puis la composition T1 est appliquée en post-traitement ;

[0468] - Procédé P2 b) : La composition de coloration des cheveux C est appliquée puis la composition T2 est appliquée en post-traitement ;

[0469] - Procédé P3 : La composition de coloration des cheveux C est appliquée puis la composition T3 est appliquée en post-traitement ;

[0470] - Procédé P4 : La composition de coloration des cheveux C est appliquée puis la composition T4 est appliquée en post-traitement.

[0471] Les mèches de cheveux traitées par la composition de coloration des cheveux C uniquement sont traitées par le procédé 5 comparatif.

[0472] Les mèches de cheveux traitées par les procédés P1a), P1b), P2b), P3, P4 et P5 ont ensuite été soumises à une épreuve de plusieurs shampoings répétés, de manière à évaluer la ténacité (la rémanence) de la coloration obtenue aux shampoings.

Protocole du shampoing

[0473] Les mèches de cheveux colorées sont peignées, humidifiées sous l'eau à 35°C avant d'être passées entre les doigts 5 fois pendant 5 secondes. Les mèches de cheveux sont ensuite essorées entre deux doigts.

[0474] Un shampoing standard (Garnier Ultra Doux) est appliqué de manière homogène sur les mèches colorées à raison de 0,4g de shampoing standard par gramme de mèches, en malaxant doucement les mèches de cheveux dans sa longueur (6 passages) pendant 15 secondes, de la racine à la pointe.

[0475] Les mèches de cheveux sont ensuite placées dans un verre de montre et laissées reposer pendant 1 minute.

[0476] Ensuite, les mèches de cheveux sont rincées à l'eau en passant la mèche entre les doigts (15 passages). Les mèches de cheveux sont ensuite essorées entre deux doigts avant le shampoing suivant.

[0477] Une fois que les épreuves de 5 shampoings sont effectuées, les mèches de cheveux sont peignées et séchées au sèche-cheveux.

Résultats

[0478] 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.

[0479] 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.

[0480] La rémanence de la coloration est évaluée par l'écart de couleur ΔE entre les mèches colorées avant shampoing, puis après avoir subi 5 shampoings selon le protocole décrit ci-dessus. Plus la valeur de ΔE est faible, plus la couleur est rémanente aux shampoings.

[0481] La valeur de ΔE est calculée selon l'équation suivante :

$$[0482] \quad \Delta E = \sqrt{(L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2}$$

[0483] 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.

[0484] Les résultats sont rassemblés dans le tableau 6 ci-dessous :

[0485] [Tableaux6]

Procédés	Nombre de shampoings	L*	a*	b*	ΔE
P1a) (invention)	0	34,9	27,4	23,1	-
	5	37,2	25,1	22,6	3,3
P1b) (invention)	0	36 ,1	28,1	24,0	-
	5	34,1	26,1	22,3	3,3
P2b) (invention)	0	35,2	27,6	23,4	-
	5	34,5	25,2	21,7	3,0
P3 (invention)	0	32,8	26,1	22,0	-
	5	36,1	22,7	21,7	4,7
P4 (invention)	0	32,6	22,8	21,7	-
	5	33,8	24,5	21,2	2,1
P5 (comparatif)	0	32,4	26,9	22,2	-
	5	40,8	18,6	22,6	11,8

[0486] Les mèches de cheveux traitées avec les procédés P1a), P1b), P2b), P3 et P4 selon l'invention et lavées avec cinq shampoings présentent une valeur de ΔE plus faible que celle des mèches de cheveux traitées avec le procédé 5 comparatif.

[0487] Ainsi, le gainage coloré obtenu avec les procédés selon l'invention présente une rémanence améliorée aux shampoings.

Revendications

[Revendication 1]

Procédé de coloration des cheveux comprenant :

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

i) au moins un composé (poly)carbodiimide ; et

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

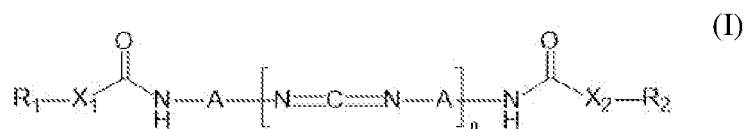
b) l'application sur les cheveux d'une composition T comprenant de l'eau et au moins un acide, le pH de ladite composition T étant inférieur ou égal à 6.

[Revendication 2]

Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'étape b) se déroule avant l'étape a) ou après l'étape a), de préférence l'étape b) se déroule après l'étape a).

[Revendication 3]

Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les composé(s) (poly)carbodiimide(s) est (sont) choisi(s) parmi les composés de formule (I) suivante :



dans laquelle :

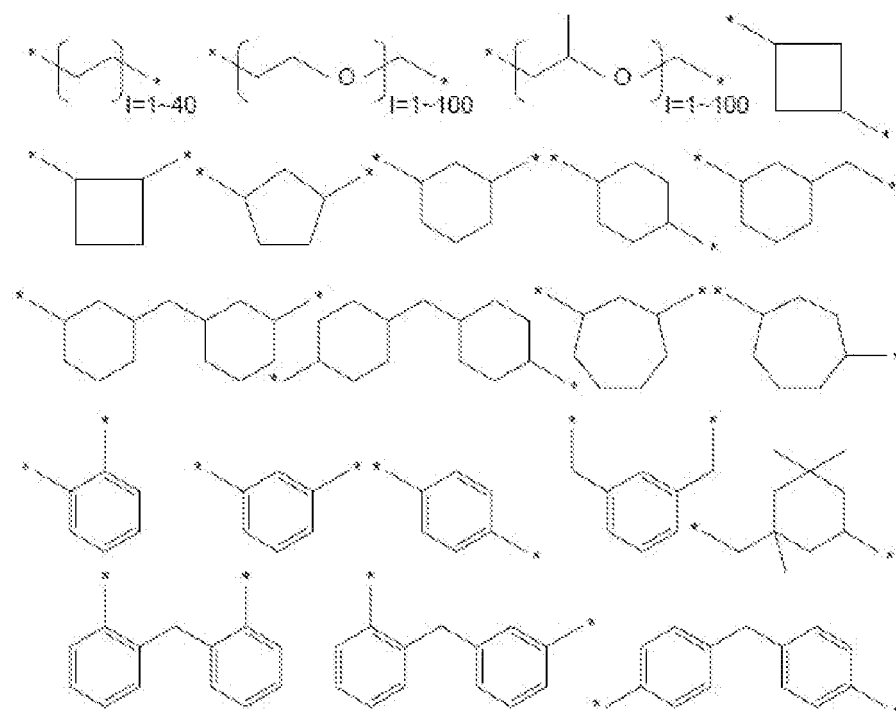
- X₁ et X₂ représentent, indépendamment, un atome d'oxygène O, un atome de soufre S ou un groupement NH ;

- R₁ et R₂ représentent indépendamment un groupement choisi parmi un radical hydrocarboné, de préférence alkyle, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), un groupement choisi parmi les groupements alcoxysilyle, hydroxysilyle, acétoxysilyle, vinylsilyle, acrylalkylsilyle, méthacrylalkylsilyle, crotonylalkylsilyle, carboxyanhydridoalkylsilyle, carboxyalkylsilyle, hydroxyalkylsilyle, aldéhydoalkylsilyle, mercaptoalkylsilyle, norbornénylsilyle, acylpentadiénylalkylsilyle, maléimidoalkylsilyle, sulphonylalkylsilyle, (méth)acrylalkyle, crotonylalkyle, alkylépoxyde tel que propylépoxyde ou butylépoxyde, et azacyclopropane, et un radical hydrocarboné, de préférence alkyle, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s) et par un ou plusieurs groupements choisis parmi les groupements alcoxysilyle, hydroxysilyle, acétoxysilyle, vinylsilyle, acrylalkylsilyle, méthacrylalkylsilyle, crotonylalkylsilyle, carboxyanhydridoalkylsilyle, carboxyalkylsilyle, hydroxyalkylsilyle, aldéhydoalkylsilyle, mercaptoalkylsilyle,

norbornénysilyle, acylpentadiénysilyle, maléimidoalkylsilyle, sulphonylalkylsilyle, (méth)acrylalkyle, crotonylalkyle, alkylépoxyde tels que propylépoxyde ou butylépoxyde, et azacyclopropane ;

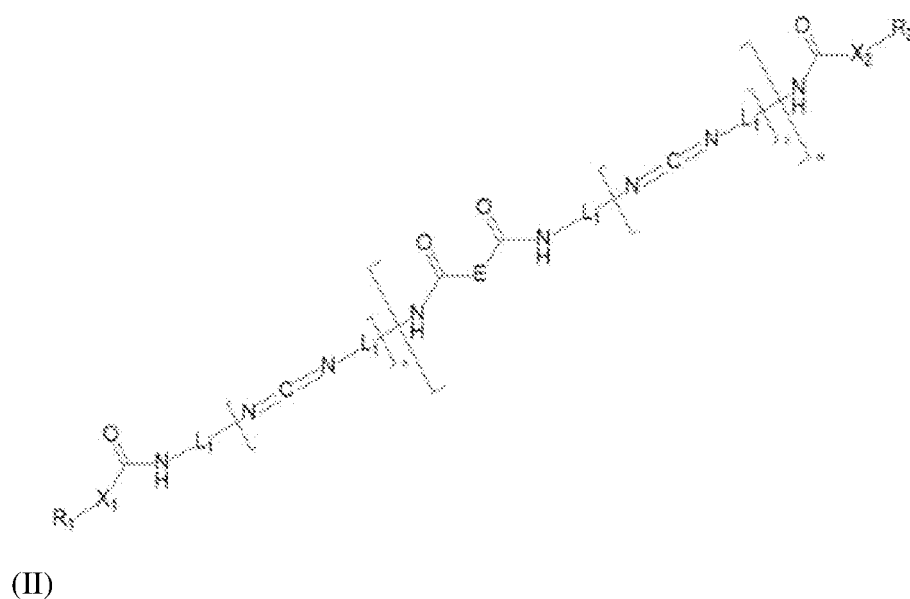
- n désigne un nombre entier allant de 1 à 1000 ; et

- A est un monomère choisi parmi les composés ci-dessous :



[Revendication 4]

Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, caractérisé en ce que le ou les composé(s) (poly)carbodiimide(s) est (sont) choisi(s) parmi les composés de formule (II) suivante :



dans laquelle :

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

[Revendication 5]

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

- X_1 et X_2 représentent indépendamment un atome d'oxygène ;
- R_1 et R_2 , sont choisis indépendamment parmi les dialkylaminoalcools, les esters alkyliques d'acide hydroxycarboxylique et les éthers monoalkyliques de (poly)alkylèneglycol, dans lesquels un groupement hydroxy a été retiré, et leurs mélanges ;
- n et z désignent un nombre entier allant de 1 à 20, avec $n+z \geq 2$ et w est égal à 1 ;
- L_1 est choisi parmi un radical hydrocarboné aliphatique divalent en C_1 - C_{18} , un radical cycloalkylène en C_3 - C_{15} , un groupement hétérocycloalkylène en C_3 - C_{12} , ou un groupement arylène en C_6 - C_{14} , et leurs mélanges ;
- E représente indépendamment un groupement choisi parmi :
 $-O-R_3-O-$; $-S-R_4-S-$; $-R_5-N(R_6)-R_4-N(R_6)-R_5-$;

dans lequel R₃ et R₄ sont choisis indépendamment parmi un radical arylène en C₆-C₁₄, un radical cycloalkylène en C₃-C₁₂, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C₁-C₁₈, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges ;

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

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

[Revendication 6]

Procédé selon la revendication 4 ou 5, caractérisé en ce que le ou les composé(s) (poly)carbodiimide(s) est (sont) choisi(s) parmi les composés de formule (II) dans laquelle :

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

- R₁ et R₂, sont indépendamment des éthers monoalkyliques de (poly)alkylèneglycol, dans lesquels un groupement hydroxy a été retiré ;

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

- L₁ est un radical cycloalkylène en C₃-C₁₅ ;

- E représente indépendamment un groupement choisi parmi :

-O-R₃-O-; -S-R₄-S-; -R₅-N(R₆)-R₄-N(R₆)-R₅- ;

dans lequel R₃ et R₄ sont choisis indépendamment parmi un radical arylène en C₆-C₁₄, un radical cycloalkylène en C₃-C₁₂, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C₁-C₁₈, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges ;

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

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

[Revendication 7]

Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, caractérisé en ce que le ou les composé(s) (poly)carbodiimide(s) est (sont) choisi(s) parmi les composés de formule (II) dans laquelle :

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



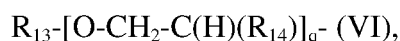
dans laquelle R_{13} représente un groupe alkyle en C_1-C_4 ou un phényle, de préférence un groupe alkyle en C_1-C_4 , plus préférentiellement un méthyle, R_{14} représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyl en C_1-C_4 , de préférence un atome d'hydrogène et q désigne un nombre entier allant de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

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

[Revendication 8]

Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 7, caractérisé en ce que le ou les composé(s) (poly)carbodiimide(s) est (sont) choisi(s) parmi les composés de formule (II) dans laquelle :

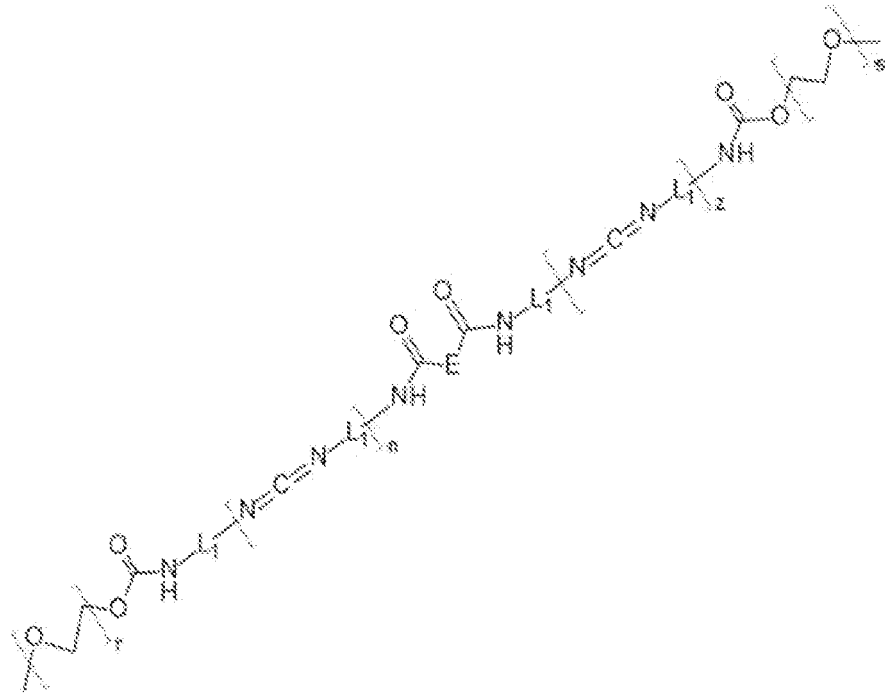
- X_1 et X_2 représentent indépendamment un atome d'oxygène ;
- R_1 et R_2 , représentent indépendamment le composé de formule (VI) suivante :



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

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

[Revendication 9] Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 8, caractérisé en ce que le ou les composé(s) (poly)carbodiimide(s) est (sont) choisi(s) parmi les composés de formule (XII) suivante :



(XII),

dans laquelle L_1 est le 4,4-dicyclohexylène méthane, n et z désignent un nombre entier allant de 1 à 20, avec $n+z$ allant de 4 à 10, E représente un groupement- $-O-R_3-O-$ dans lequel R_3 représente un radical alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_{18} tel que méthylène, propylène, butylène éthylène, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et r et s désignent un nombre entier allant de 4 à 30.

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

[Revendication 11] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la teneur totale du ou des agent(s) colorant(s) va de 0,001 à 20% en poids, de préférence de 0,005 à 15% en poids par rapport au poids total de la composition C, de préférence le ou les agents colorants sont choisis parmi les pigments.

[Revendication 12] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, ca-

ractérisé en ce que la composition de coloration des cheveux C comprend au moins un polymère comprenant au moins un groupe réactif choisi parmi les acides carboxyliques, de préférence au moins un polymère acrylique.

- [Revendication 13] Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le polymère acrylique est choisi parmi les polymères acryliques comprenant un ou plusieurs motifs issus des monomères suivants :
- a) acide (méth)acrylique; et
 - b) (méth)acrylate d'alkyle en C_1 à C_{30} , plus préférentiellement en C_1 à C_{20} , encore mieux en C_1 à C_{10} , et encore plus particulièrement en C_1 à C_4
- [Revendication 14] Procédé selon la revendication 12 ou 13, caractérisé en ce que le polymère acrylique est sous forme de dispersion aqueuse.
- [Revendication 15] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le pH de la composition T est inférieur ou égal à 5, préférentiellement inférieur ou égal à 4, plus préférentiellement allant de 1 à 3,5.
- [Revendication 16] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les acides sont choisis parmi les acides organiques et/ou inorganiques, de préférence choisi parmi les acides mono, di et/ou tricarboxyliques et/ou sulfoniques et leurs mélanges.
- [Revendication 17] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les acides sont choisis parmi les acides mono, di et/ou tricarboxyliques, saturés ou insaturés, de préférence saturés, préférentiellement choisis parmi l'acide propanoïque, l'acide butanoïque, l'acide acétique, l'acide lactique, l'acide citrique, l'acide maléique, l'acide glycolique, l'acide glyoxylique, l'acide salicylique, l'acide malique, l'acide oxalique, l'acide succinique, l'acide tartrique et leurs mélanges, plus préférentiellement choisis parmi l'acide citrique, l'acide acétique, l'acide oxalique et l'acide succinique et leurs mélanges, plus préférentiellement l'acide citrique.
- [Revendication 18] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les acides sont choisis parmi les acides inorganiques, de préférence choisi parmi l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide nitrique, l'acide phosphorique, et leurs mélanges, plus préférentiellement parmi les acides chlorhydrique, phosphorique et leurs mélanges, tel que l'acide phosphorique.
- [Revendication 19] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la composition T comprend une teneur en eau d'au moins 10% en

poids, de préférence de 40 à 99,9% en poids par rapport au poids total de la composition T, de manière particulièrement préférée, la composition T contient uniquement de l'eau et le ou les acides.

[Revendication 20]

Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisé en ce que l'étape a) consiste à mélanger extemporanément au moment de l'emploi au moins deux compositions A et B pour obtenir une composition de coloration des cheveux C et à appliquer la composition de coloration des cheveux C sur les cheveux, avec :

- la composition A comprenant i) au moins un composé (poly)carbodiimide tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 et 3 à 9 ;
- la composition B comprenant ii) au moins un agent colorant tel que défini à la revendication 1, et optionnellement au moins un polymère comprenant au moins un groupe réactif choisi parmi les acides carboxyliques, de préférence au moins un polymère acrylique, tel que défini à l'une quelconque des revendications 12 à 14.

[Revendication 21]

Dispositif pour la coloration des cheveux comprenant plusieurs compartiments contenant :

- dans un premier compartiment, une composition T comprenant de l'eau et au moins un acide tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 et 16 à 19, le pH de ladite composition T étant inférieur ou égal à 6 ;
- dans un deuxième compartiment, une composition A comprenant au moins un composé (poly)carbodiimide tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 et 3 à 9 ;
- dans un troisième compartiment, une composition B comprenant au moins un agent colorant tel que défini à la revendication 1, et optionnellement au moins un polymère comprenant au moins un groupe réactif choisi parmi les acides carboxyliques, de préférence au moins un polymère acrylique, tel que défini à l'une quelconque des revendications 12 à 14.

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 925885
FR 2314707

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 2022/002986 A1 (HFC PRESTIGE SERVICE GERMANY GMBH [DE] ET AL.) 6 janvier 2022 (2022-01-06) * page 96 - page 98; revendications; exemples 1-4 * * B59; page 137 * * alinéa [0237] - alinéas [0240], [0295], [0296] * * alinéas [0006] - [0011], [0091] - alinéa [0094] * -----	1-21	A61K 8/19 A61K 8/42 A61K 8/49 A61K 8/81 A61Q 5/10
X	WO 2023/274570 A1 (WELLA GERMANY GMBH [DE]) 5 janvier 2023 (2023-01-05)	1-19	
Y	* page 136 - page 138; exemple 4; tableau 6 * * alinéa [0194] - alinéa [0197] * * alinéa [0007] - alinéa [0011] * -----	20,21	
Y	FR 3 123 567 A1 (OREAL [FR]) 9 décembre 2022 (2022-12-09) * alinéas [0752], [0786] - alinéa [0789]; revendications 1-25; exemples 2,3 * -----	20,21	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) A61K A61Q
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
1 juillet 2024		Loloiu, Teodora	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2314707 FA 925885

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 **01 - 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
WO 2022002986	A1	06-01-2022	US	2021401713 A1		30-12-2021
			US	2022016017 A1		20-01-2022
			WO	2022002984 A1		06-01-2022
			WO	2022002985 A1		06-01-2022
			WO	2022002986 A1		06-01-2022
			WO	2022002987 A1		06-01-2022

WO 2023274570	A1	05-01-2023	EP	4362900 A1		08-05-2024
			WO	2023274570 A1		05-01-2023

FR 3123567	A1	09-12-2022	FR	3123567 A1		09-12-2022
			WO	2022258494 A1		15-12-2022
