

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ Procédé pour retirer la couleur des fibres kératiniques capillaires ayant été préalablement colorées par une composition de coloration capillaire spécifique.

②② Date de dépôt : 10.03.21.

③③ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

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

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 16.09.22 Bulletin 22/37.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 18.04.25 Bulletin 25/16.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : MENZER Lindsay, LIARD Alexis,
DEBAIN Jean-Daniel et CARDONNEL Fanny.

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

⑦④ Mandataire(s) : Casalunga.



Description

Titre de l'invention : Procédé pour retirer la couleur des fibres kératiniques capillaires ayant été préalablement colorées par une composition de coloration capillaire spécifique

- [0001] La présente invention concerne un procédé pour retirer la couleur de fibres kératiniques capillaires préalablement colorées, en particulier des cheveux préalablement colorés, comprenant l'application d'au moins une composition pour retirer la couleur sur lesdites fibres kératiniques capillaires préalablement colorées à l'aide d'au moins une composition de coloration capillaire comprenant un composé (poly)carbodiimide et au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs et leurs mélanges, ladite composition pour retirer la couleur comprenant au moins un tensioactif et au moins un polyol.
- [0002] L'invention concerne en outre une composition pour retirer la couleur sur les fibres kératiniques capillaires ayant été préalablement colorées avec une composition de coloration capillaire comprenant au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs et leurs mélanges, comprenant :
- [0003] - au moins 0,5% en poids d'au moins un tensioactif par rapport au poids total de la composition pour retirer la couleur ;
- [0004] - au moins 35% en poids d'au moins un polyol par rapport au poids de la composition pour retirer la couleur.
- [0005] La présente invention a également pour objet l'utilisation de la composition pour retirer la couleur selon l'invention, ou telle qu'elle est employée dans le cadre du procédé selon l'invention, sur les fibres kératiniques ayant été préalablement colorées avec une composition de coloration capillaire comprenant au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs et leurs mélanges.

Domaine technique

- [0006] Dans le domaine de la coloration des fibres kératiniques, en particulier humaines, il est déjà connu de colorer des fibres kératiniques capillaires par différentes techniques à partir de colorants directs ou de pigments pour des colorations non permanentes ou de précurseurs de colorant pour des colorations permanentes.
- [0007] Il existe essentiellement trois types de procédé de coloration des cheveux :
- [0008] 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 ;
- [0009] 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 capillaires avec des compositions tinctoriales contenant des colorants directs ;

[0010] 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 ».

[0011] Pour ce dernier type de coloration, il est connu d'utiliser des polymères colorés formés par greffage d'un ou plusieurs colorants de nature azoïque, triphényl-méthanique, azinique, indoaminique ou anthraquinonique sur une chaîne polymère. Ces polymères colorés ne sont pas totalement satisfaisants notamment au niveau de l'homogénéité de la coloration obtenue, de sa résistance, sans compter les problèmes liés à leur fabrication et notamment à leur reproductibilité.

[0012] Une autre méthode de coloration consiste à utiliser des pigments. En effet, l'utilisation de pigment à la surface des fibres kératiniques capillaires permet en général d'obtenir des colorations visibles sur cheveux foncés puisque le pigment en surface masque la couleur naturelle de la fibre. Ce mode de coloration peut aussi permettre de disposer de compositions de coloration présentant l'avantage d'obtenir un gainage coloré homogène sur les fibres kératiniques, notamment les cheveux, tout en formant un revêtement rémanent aux shampooings et aux diverses agressions que peuvent subir les cheveux tels que le brossage et/ou les frottements sans dégradation des cheveux.

[0013] Néanmoins, il n'existe pas de procédés mettant en œuvre des compositions pour retirer la couleur efficaces sur des cheveux préalablement colorés avec ce type de composition de coloration capillaire temporaire rémanente aux shampooings.

[0014] Il subsiste donc un besoin de disposer d'un procédé permettant de retirer la couleur efficacement des fibres kératiniques capillaires ayant été préalablement colorées à l'aide desdites compositions de coloration rémanentes aux shampooings.

[0015] Ainsi, le but de la présente invention est de mettre au point un procédé de traitement des fibres kératiniques capillaires permettant d'obtenir une très bonne efficacité en ce qui concerne le retrait de la couleur.

Exposé de l'invention

[0016] Ce but est atteint avec la présente invention qui a pour objet un procédé pour retirer la couleur de fibres kératiniques capillaires préalablement colorées, comprenant l'application d'au moins une composition pour retirer la couleur sur lesdites fibres kératiniques capillaires à l'aide d'au moins une composition de coloration capillaire comprenant :

[0017] - au moins un composé (poly)carbodiimide ; et

- [0018] - au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs et leurs mélanges ;
- [0019] ladite composition pour retirer la couleur comprenant :
- [0020] - au moins un tensioactif, de préférence un tensioactif cationique ; et
- [0021] - au moins un polyol.
- [0022] L'invention a également pour objet une composition pour retirer la couleur des fibres kératiniques capillaires ayant été préalablement colorées avec une composition de coloration capillaire comprenant au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs et leurs mélanges, comprenant :
- [0023] - au moins 0,5% en poids d'au moins un tensioactif, de préférence un tensioactif cationique, par rapport au poids total de la composition pour retirer la couleur ;
- [0024] - au moins 35% en poids d'au moins un polyol par rapport au poids total de la composition pour retirer la couleur.
- [0025] L'invention a également pour objet l'utilisation de la composition pour retirer la couleur selon l'invention, ou telle qu'elle est employée dans le cadre du procédé selon l'invention, de fibres kératiniques capillaires préalablement colorées avec une composition de coloration capillaire comprenant au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs et leurs mélanges.
- [0026] D'autres objets, caractéristiques, aspects et avantages de l'invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui suivent.
- [0027] Dans ce qui va suivre, et 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 ... ».
- [0028] L'expression « au moins un » utilisée dans la présente description est équivalente à l'expression « un ou plusieurs ».
- [0029] L'invention n'est pas limitée aux exemples illustrés. Les caractéristiques des différents exemples peuvent notamment se combiner au sein de variantes non illustrées.
- [0030] L'invention n'est pas limitée aux exemples illustrés. Les caractéristiques des différents exemples peuvent notamment se combiner au sein de variantes non illustrées.
- [0031] Au sens de la présente invention et, sauf indications contraires,
- [0032] - un radical « *alkyle* » désigne un radical linéaire ou ramifié saturé contenant par exemple de 1 à 20 atomes de carbone ;
- [0033] - un radical « *aminoalkyle* » désigne un radical alkyle tel que défini précédemment, ledit radical alkyle comprenant un groupement NH_2 ;
- [0034] - un radical « *hydroxyalkyle* » désigne un radical alkyle tel que défini précédemment, ledit radical alkyle comprenant un groupement OH ;

- [0035] - un radical « *alkylène* » désigne un groupe hydrocarboné saturé divalent en C₂-C₄, linéaire ou ramifié, tel que méthylène, éthylène, ou propylène ;
- [0036] - un radical « *cycloalkyle* » ou « *alicycloalkyle* » désigne un groupe hydrocarboné cyclique saturé mono ou bicyclique, de préférence monocyclique, comprenant de 1 à 3 cycles, de préférence 2 cycles, et comprenant de 3 à 24 atomes de carbone, en particulier comprenant de 3 à 20 atomes de carbone, plus particulièrement de 3 à 13 atomes de carbone, encore plus particulièrement de 3 à 12 atomes de carbone, de préférence entre 5 et 10 atomes de carbone, tel que cyclopropyle, cyclopentyle, cyclohexyle, cycloheptyle, ou norbornyle, en particulier cyclopropyle, cyclopentyle ou un cyclohexyle. étant entendu que le radical cycloalkyle peut être substitué par un ou plusieurs groupes (C₁-C₄)alkyle tel que méthyle, de préférence le radical cycloalkyle est alors un groupe isobornyle,
- [0037] - un radical « *cycloalkylène* » désigne un groupe cycloalkyle divalent avec « *cycloalkyle* » tel que défini précédemment, de préférence en C₃-C₁₂ ;
- [0038] - un radical « *aryle* » est un radical cyclique hydrocarboné insaturé et aromatique, comprenant de 6 à 14 atomes de carbones, de préférence entre 6 et 12 atomes de carbone, mono/ bi/ ou tri/cyclique, fusionné ou non, de préférence le groupe aryle comprend 1 cycle à 6 atomes de carbone tel que phényle, naphthyle, , anthryl, phenanthryl et 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 méthylnaphthyl, de préférence le groupe aryle représente phényle ;
- [0039] - un radical « *arylène* » est un radical aryle divalent avec « *aryle* » tel que défini précédemment de préférence arylène représente phénylène ;
- [0040] - 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 ;
- [0041] - un radical « *hétérocycloalkylène* » est un groupement hétérocyclique divalent avec « *hétérocyclique* » tel que défini précédemment ;
- [0042] - un radical « *aryloxy* » désigne un radical aryle-oxy avec « *aryle* » tel que défini précédemment ;
- [0043] - un radical « *alcoxy* » désigne un radical alkyle-oxy avec « *alkyle* » tel que défini précédemment ;
- [0044] - un radical « *acyloxy* » désigne un radical ester R-C(O)-O- avec R un groupe alkyle tel que défini précédemment ;
- [0045] - un groupement « *réactif* » est un groupement susceptible de former une liaison covalente avec un autre groupement, identique ou différent, par réaction chimique.

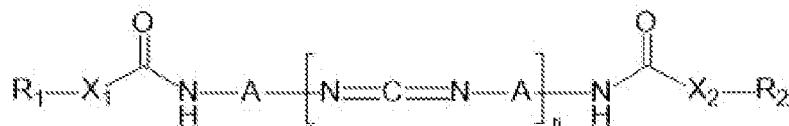
- [0046] Par « fibres kératiniques capillaires », on entend particulièrement les fibres kératiniques capillaires humaines telles que les cheveux, et préférentiellement les cheveux. Les termes « fibres kératiniques » et « fibres kératiniques capillaires » ont dans la suite de la description la même signification.

Composé polycarbodiimide

- [0047] Comme indiqué précédemment, la composition de coloration capillaire employée dans le cadre du procédé selon l'invention comprend au moins un composé (poly)carbodiimide.
- [0048] La composition peut comprendre au moins deux composés (poly)carbodiimide distincts, présents en mélange dans la composition.
- [0049] 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.
- [0050] On entend par « *groupement carbodiimide* » une fraction triatomique linéaire divalente de formule générale - (N=C=N) -.
- [0051] Le ou les composés (poly)carbodiimide selon l'invention peuvent éventuellement comprendre dans leur structure un ou plusieurs groupements réactifs différents des groupements carbodiimide, choisis parmi les groupements alkoxysilyle, hydroxysilyle, acétoxysilyle, vinylsilyle, acrylalkylsilyle, méthacrylalkylsilyle, crotonylalkylsilyle, carboxyanhydridoalkylsilyle, carboxyalkylsilyle, hydroxyalkylsilyle, aldéhydoalkylsilyle, mercaptoalkylsilyle, norbornénylsilyle, acylpentadiénylalkylsilyle, maléimidoalkylsilyle, sulphonylalkylsilyle, (méth)acrylalkyle, crotonylalkyle, alkylépoxyde tels que propylépoxyde ou butylépoxyde et azacyclopropane.
- [0052] Le ou les groupements réactifs différents des groupements carbodiimide peuvent être pendants ou terminaux. De préférence, le ou les composés (poly)carbodiimide comprennent un ou plusieurs groupements terminaux différents des groupements carbodiimide, de préférence un ou plusieurs groupements terminaux choisis parmi les groupements alkoxysilyle, hydroxysilyle, acétoxysilyle, vinylsilyle, acrylalkylsilyle, méthacrylalkylsilyle, crotonylalkylsilyle, carboxyanhydridoalkylsilyle, carboxyalkylsilyle, hydroxyalkylsilyle, aldéhydoalkylsilyle, mercaptoalkylsilyle, norbornénylsilyle, acylpentadiénylalkylsilyle, maléimidoalkylsilyle, sulphonylalkylsilyle, (méth)acrylalkyle, crotonylalkyle, alkylépoxyde tels que propylépoxyde ou butylépoxyde et azacyclopropane.
- [0053] Selon un mode de réalisation particulier, le composé (poly)carbodiimide est choisi parmi les composés de formule (I) suivante :

[0054]

(I),



[0055] dans laquelle :

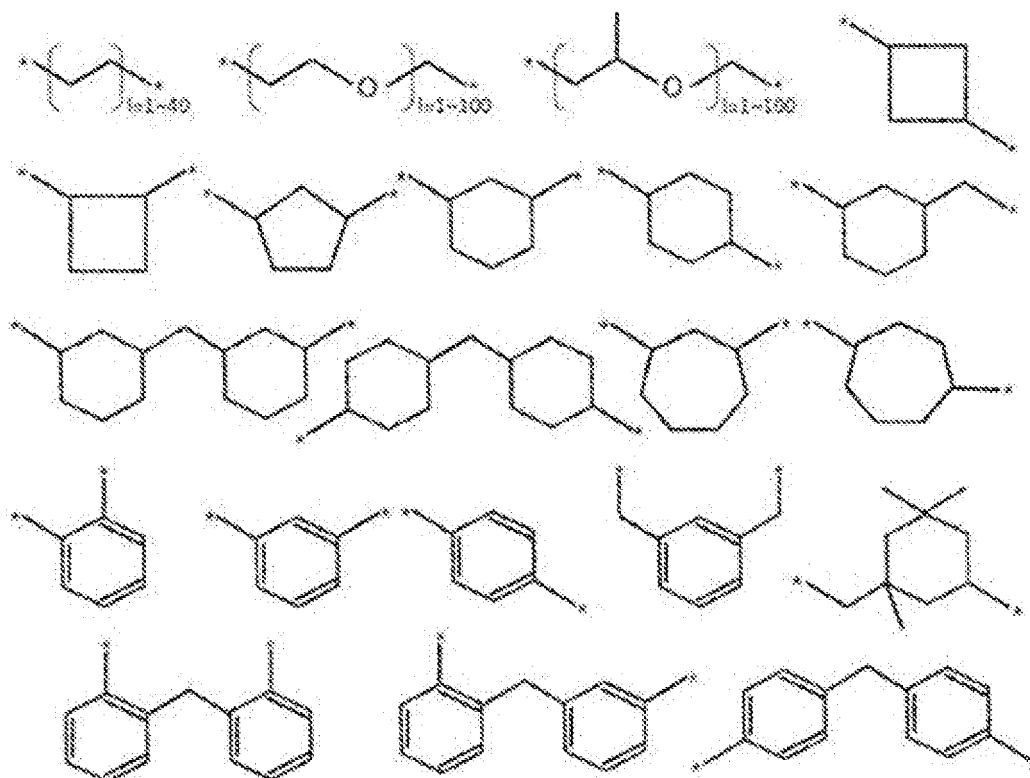
[0056] - X_1 et X_2 représentent, indépendamment, un atome d'oxygène O, un atome de soufre S ou un groupement NH ;

[0057] - 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, norbornénylsilyle, acylpentadiénylalkylsilyle, maléimidoalkylsilyle, sulphonylalkylsilyle, (méth)acrylalkyle, crotonylalkyle, alkylépoxyde tels que propylépoxyde ou butylépoxyde, et azacyclopropane, et un radical hydrocarboné, de préférence alkyle, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s) et par un ou plusieurs groupements choisis parmi les groupements 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 ;

[0058] - n désigne un nombre entier allant de 1 à 1000 ; et

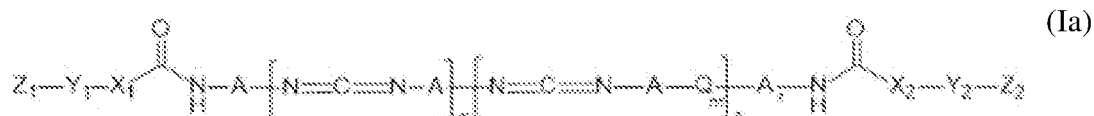
[0059] - A est un monomère choisi parmi les composés ci-dessous :

[0060]



[0061] Selon un autre mode de réalisation, le composé (poly)carbodiimide est choisi parmi les composés de formule (Ia) suivante :

[0062]



[0063] dans laquelle :

[0064] - X_1 et X_2 représentent, indépendamment, un atome d'oxygène O, un atome de soufre S ou un groupement NH ;

[0065] - 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 ;

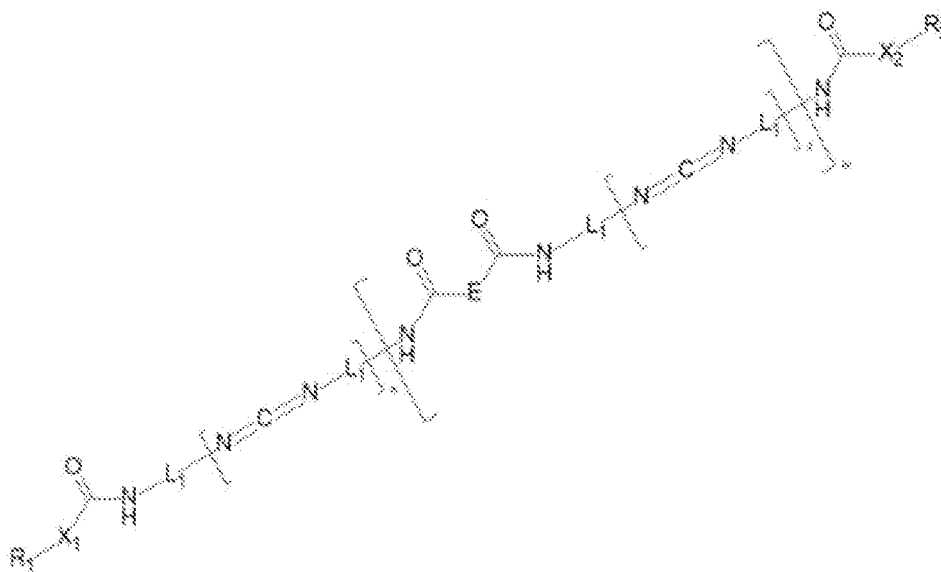
[0066] - Z_1 et Z_2 représentent, indépendamment, un groupe terminal réactif ou un groupe terminal inerte ;

[0067] - 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 C_6 à C_{18} , 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, Z_1 et Z_2 comprennent un groupe de liaison CG

- reliant Z_1 à Y_1 et Z_2 à Y_2 , 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 ;
- [0068] - en tant que groupe terminal réactif, Z_1 et Z_2 peuvent être choisis parmi les groupements alcoxysilyle, hydroxysilyle, acétoxysilyle, vinylsilyle, acrylalkylsilyle, méthacrylalkylsilyle, crotonylalkylsilyle, carboxyanhydridoalkylsilyle, carboxyalkylsilyle, hydroxyalkylsilyle, aldéhydoalkylsilyle, mercaptoalkylsilyle, norbornénilsilyle, acylpentadiénylalkylsilyle, maléimidoalkylsilyle, sulfonylalkylsilyle, (méth)acrylalkyle, crotonylalkyle, alkylépoxyde tels que propylépoxyde ou butylépoxyde et azacyclopropane ;
- [0069] - 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 ;
- [0070] - 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 ;
- [0071] - r désigne un nombre entier égal à 0 ou 1 ;
- [0072] - m désigne un nombre entier allant de 0 à 1000, de préférence égal à 0 ou 1 ;
- [0073] - m' désigne un nombre entier allant de 0 à 1000, de préférence égal à 0 ou 1 ;
- [0074] - n désigne un nombre entier allant de 0 à 1000, de préférence égal à 0 ou 1 avec $m + (m' * n) \geq 2$.
- [0075] De préférence, Z_1 et Z_2 représentent, indépendamment, un groupe terminal réactif, plus préférentiellement, Z_1 et Z_2 représentent, indépendamment, un groupement choisi parmi les groupements alcoxysilyle, hydroxysilyle, acétoxysilyle, vinylsilyle, acrylalkylsilyle, méthacrylalkylsilyle, crotonylalkylsilyle, carboxyanhydridoalkylsilyle, carboxyalkylsilyle, hydroxyalkylsilyle, aldéhydoalkylsilyle, mercaptoalkylsilyle, norbornénilsilyle, acylpentadiénylalkylsilyle, maléimidoalkylsilyle, sulfonylalkylsilyle, (méth)acrylalkyle, crotonylalkyle, alkylépoxyde tels que propylépoxyde ou butylépoxyde, et azacyclopropane.
- [0076] De tels composés (poly)carbodiimide sont par exemple commercialisés par la société Stahl B.V, sous la dénomination Permutex XR, ou sous la dénomination RelcaLink10., 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.

[0077] De préférence, le ou les composé(s) (poly)carbodiimide est (sont) choisi(s) parmi les composés de formule (II) suivante :

[0078] (II),



[0079] dans laquelle

[0080] - X₁ et X₂ représentent, indépendamment, un atome d'oxygène O, un atome de soufre S ou un groupement NH ;

[0081] - R₁ et R₂ représentent indépendamment un radical hydrocarboné éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s) ;

[0082] - 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 ;

[0083] - 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 ;

[0084] - E représente indépendamment un groupement choisi parmi :

[0085] - -O-R₃-O-; -S-R₄-S-; -R₅-N(R₆)-R₄-N(R₆)-R₅-,

[0086] dans lequel R₃ et R₄ représentent indépendamment un radical hydrocarboné divalent éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s) ;

[0087] - R₅ représente indépendamment une liaison covalente ou un radical hydrocarboné saturé divalent, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s) ;

[0088] - R₆ représente indépendamment un atome d'hydrogène, ou un radical hydrocarboné éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s).

[0089] 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.

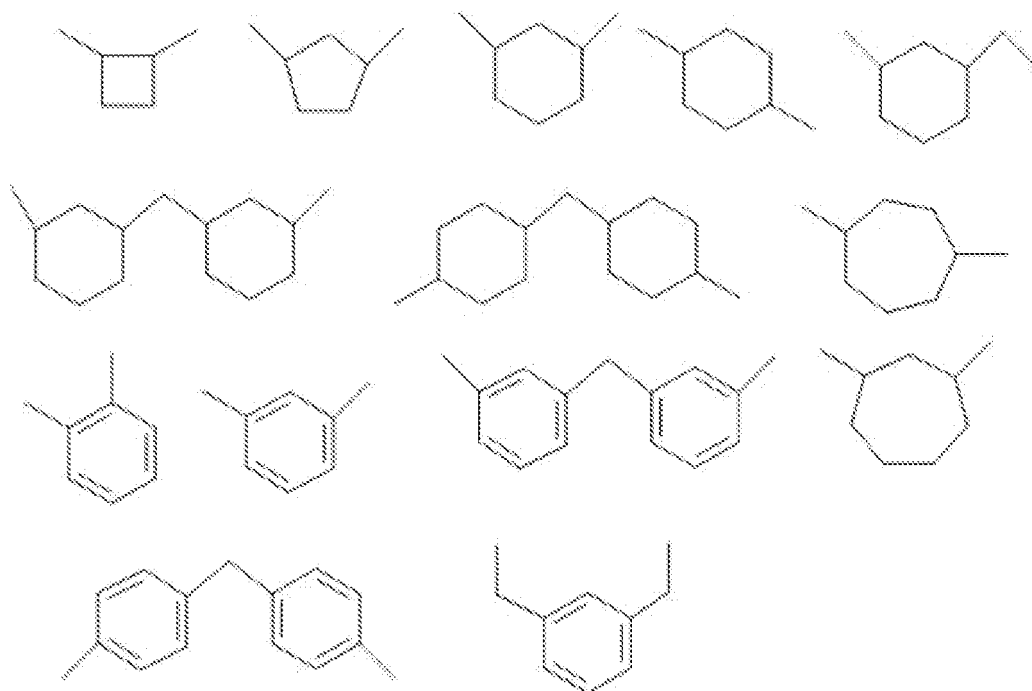
[0090] Le radical hydrocarboné peut comprendre un ou plusieurs groupements cycliques.

- [0091] 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.
- [0092] 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.
- [0093] De préférence, X_1 et X_2 représentent indépendamment un atome d'oxygène.
- [0094] De préférence, R_1 et R_2 sont choisis indépendamment parmi les dialkylaminoalcools, les esters alkyls d'acide hydroxycarboxylique et les éthers monoalkyliques de (poly)alkylène glycol, dans lesquels un groupement hydroxy a été retiré, et leurs mélanges.
- [0095] Selon un mode de réalisation préféré, R_1 et R_2 sont choisis indépendamment parmi les groupements (i) à (iv) suivants :
- [0096] (i) le composé de formule (III) suivante :
- [0097] $R_7-O-C(O)-C(R_8)(H)-$ (III),
- [0098] 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.
- [0099] (ii) le composé de formule (IV) suivante :
- [0100] $R_9-[O-CH_2-C(H)(R_{10})]_p-$ (IV),
- [0101] dans laquelle R_9 représente un groupe alkyle en C_1-C_4 , R_{10} représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyl en C_1-C_4 et p désigne un nombre entier allant de 1 à 3 ; de préférence, R_9 est un méthyle, éthyle ou butyle et R_{10} est un atome d'hydrogène ou un méthyle et p est égal à 1.
- [0102] (iii) le composé de formule (V) suivante :
- [0103] $(R_{11})_2N-CH_2-C(H)(R_{12})-$ (V),
- [0104] 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.
- [0105] (iv) le composé de formule (VI) suivante :
- [0106] $R_{13}-[O-CH_2-C(H)(R_{14})]_q-$ (VI),
- [0107] 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.

- [0108] 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.
- [0109] 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.
- [0110] 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.
- [0111] 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.
- [0112] 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.
- [0113] De préférence, n désigne un nombre entier allant de 1 à 20, plus préférentiellement de 2 à 20.
- [0114] De préférence, z désigne un nombre entier allant de 1 à 20, plus préférentiellement de 2 à 20.
- [0115] De préférence, w est égal à 1.
- [0116] De préférence, w est égal à 1, $n+z$ désigne un nombre entier allant de 4 à 10.
- [0117] 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.
- [0118] 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.
- [0119] 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 :

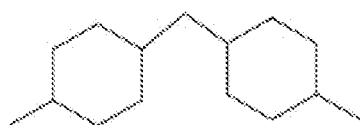
[0120]



[0121] De préférence, L1 est le 4,4-dicyclohexylène méthane correspondant à la formule (VIII) suivante :

[0122]

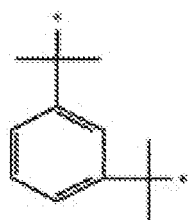
(VIII).



[0123] Selon un autre mode de réalisation, lorsque L1 est un groupement arylène en C₆-C₁₄, L₁ n'est pas le radical m-tetraméthylxylylène représenté par la formule (IX) suivante :

[0124]

(IX).



[0125] Comme indiqué précédemment, E représente indépendamment un groupement choisi parmi :

[0126] - O-R₃-O-; -S-R₄-S-; -R₅-N(R₆)-R₄-N(R₆)-R₅- ;

[0127] dans lequel R₃ et R₄ représentent indépendamment un radical hydrocarboné divalent éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s) ;

[0128] - R₅ représente indépendamment une liaison covalente ou un radical hydrocarboné saturé divalent, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s) ; et

[0129] - R₆ représente indépendamment un atome d'hydrogène, ou un radical hydrocarboné

éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s).

[0130] 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.

[0131] 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).

[0132] 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.

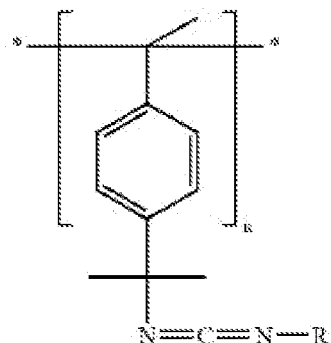
[0133] De préférence, R_6 est choisi parmi un radical arylène en $C_6 - C_{14}$ tel que le phénylène, un radical cycloalkylène en $C_3 - C_{12}$ tel que le cyclopropylène et le cyclobutylène, un radical alkylène linéaire ou ramifié en $C_1 - C_{18}$ tel que le méthylène et l'éthylène, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges.

[0134] 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.

[0135] 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).

[0136] Selon un mode de réalisation particulier, le composé (poly)carbodiimide est un copolymère dérivé d'alpha-méthylstyryl-isocyanates de formule (X) suivante :

[0137] (X),



[0138] 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,

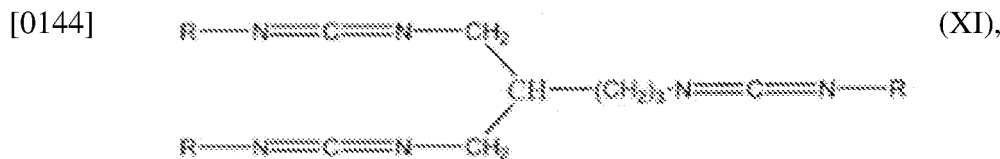
[0139] n désigne un nombre entier allant de 2 à 100.

[0140] Dans ce mode de réalisation, le terme « groupe alkyle » est tel que défini précédemment.

[0141] Dans ce mode de réalisation, le terme « groupe cycloalkyle » est tel que défini précédemment.

[0142] 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.

[0143] Selon un autre mode de réalisation particulier, le composé (poly)carbodiimide est un composé de formule (XI) suivante :



[0145] 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.

[0146] Le « groupe alkyle », le « groupe cycloalkyle » et le « groupe aryle » sont tels que définis précédemment.

[0147] Selon un mode de réalisation préféré, le composé (poly)carbodiimide est choisi parmi les composés de formule (I) ou de formule (II) dans laquelle :

[0148] - X₁ et X₂ représentent indépendamment un atome d'oxygène ;

[0149] - 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 R₁₃ représente un groupe alkyle en C₁-C₄ ou un phényle, de préférence un groupe alkyle en C₁-C₄, plus préférentiellement un méthyl, R₁₄ représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₄, de préférence un atome d'hydrogène et q désigne un nombre entier allant de 4 à 30 ;

[0150] - n et z, lorsqu'ils sont présents, désignent un nombre entier allant de 1 à 20, avec n+z ≥ 2 et w est égal à 1 ;

[0151] - L₁, lorsqu'il est présent, est choisi parmi 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, de préférence, un radical cycloalkylène en C₃-C₁₅ ;

- [0152] - 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} ;
- [0153] - E, lorsqu'il est présent, représente indépendamment un groupement choisi parmi :
- [0154] - $-O-R_3-O-$; $-S-R_4-S-$; $-R_5-N(R_6)-R_4-N(R_6)-R_5-$;
- [0155] 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 ;
- [0156] - 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
- [0157] - 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.
- [0158] De préférence, le composé (poly)carbodiimide est choisi parmi les composés de formule (II) dans laquelle :
- [0159] - X_1 et X_2 représentent indépendamment un atome d'oxygène ;
- [0160] - 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 ;
- [0161] - n et z désignent un nombre entier allant de 1 à 20, avec $n+z \geq 2$ et w est égal à 1 ;
- [0162] - 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 ;
- [0163] - E représente indépendamment un groupement choisi parmi :
- [0164] - $-O-R_3-O-$; $-S-R_4-S-$; $-R_5-N(R_6)-R_4-N(R_6)-R_5-$;
- [0165] 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 ;
- [0166] - lorsque R_5 n'est pas une liaison covalente, R_5 est choisi parmi un radical arylène en C_6-C_{14} , un radical cycloalkylène en C_3-C_{12} , un radical alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_{18} , éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges ; et
- [0167] - R_6 est choisi parmi un radical arylène en C_6-C_{14} , un radical cycloalkylène en C_3-C_{12} , un radical alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_{18} , éventuellement interrompu par un ou

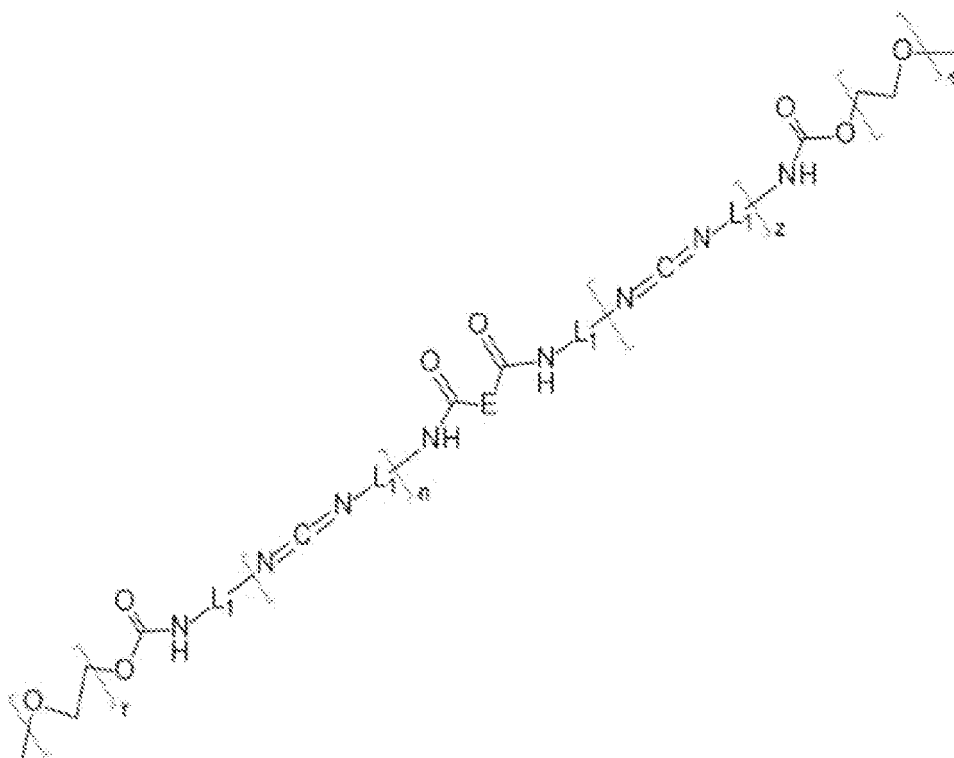
plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges.

- [0168] Plus préférentiellement, le composé (poly)carbodiimide est choisi parmi les composés de formule (II) dans laquelle :
- [0169] - X_1 et X_2 représentent indépendamment un atome d'oxygène ;
- [0170] - R_1 et R_2 , sont indépendamment des éthers monoalkyliques de (poly)alkylèneglycol, dans lesquels un groupement hydroxy a été retiré ;
- [0171] - n et z désignent un nombre entier allant de 1 à 20, avec $n+z \geq 2$ et w est égal à 1 ;
- [0172] - L_1 est un radical cycloalkylène en C_3 - C_{15} ;
- [0173] - E représente indépendamment un groupement choisi parmi :
- [0174] - $-O-R_3-O-$; $-S-R_4-S-$; $-R_5-N(R_6)-R_4-N(R_6)-R_5-$;
- [0175] 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 ;
- [0176] - lorsque R_5 n'est pas une liaison covalente, R_5 est choisi parmi un radical arylène en C_6 - C_{14} , un radical cycloalkylène en C_3 - C_{12} , un radical alkylène linéaire ou ramifié en C_1 - C_{18} , éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges ; et
- [0177] - R_6 est choisi parmi un radical arylène en C_6 - C_{14} , un radical cycloalkylène en C_3 - C_{12} , un radical alkylène linéaire ou ramifié en C_1 - C_{18} , éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s), et leurs mélanges.
- [0178] Encore plus préférentiellement, le composé (poly)carbodiimide est choisi parmi les composés de formule (II) dans laquelle :
- [0179] - X_1 et X_2 représentent indépendamment un atome d'oxygène ;
- [0180] - R_1 et R_2 , représentent indépendamment le composé de formule (VI) suivante :
- [0181] $R_{13}-[O-CH_2-C(H)(R_{14})]_q-$ (VI),
- [0182] 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 ;
- [0183] - n et z désignent un nombre entier allant de 2 à 20, avec $n+z$ allant de 4 à 10 et w est égal à 1 ;
- [0184] - 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
- [0185] - 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.
- [0186] Encore plus préférentiellement, le composé (poly)carbodiimide est choisi parmi les

composés de formule (I) dans laquelle :

- [0187] - X_1 et X_2 représentent indépendamment un atome d'oxygène ;
- [0188] - R_1 et R_2 , représentent indépendamment le composé de formule (VI) suivante :
- [0189] $R_{13}-[O-CH_2-C(H)(R_{14})]_q-$ (VI)
- [0190] 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 ;
- [0191] - 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 ;
- [0192] - 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
- [0193] - 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).
- [0194] Selon un mode de réalisation préféré, le composé (poly)carbodiimide est un composé de formule (XII) suivante :

[0195] (XII),



- [0196] 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.

- [0197] La quantité totale du ou des composé (poly)carbodiimide, présents dans la composition de coloration capillaire, va de préférence de 0,01 à 30% en poids, plus préférentiellement de 0,1 à 25% en poids, mieux de 0,2 à 20% en poids, mieux encore de 1 à 10% en poids en poids par rapport au poids total de la composition de coloration capillaire.

Agent colorant

- [0198] Comme indiqué précédemment, la composition de coloration capillaire 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.
- [0199] De préférence, la composition de coloration capillaire comprend un ou plusieurs pigments.
- [0200] 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 %.
- [0201] 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.
- [0202] Ils peuvent être naturels, d'origine naturelle, ou non.
- [0203] Ces pigments peuvent se présenter sous forme de poudre ou de pâte pigmentaire. Ils peuvent être enrobés ou non enrobés.
- [0204] 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.
- [0205] 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.
- [0206] 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.
- [0207] Le pigment organique peut notamment être choisi parmi les composés nitroso, nitro, azo, xanthène, pyrène, quinoléine, quinoline, anthraquinone, triphénylméthane, fluorane, phtalocyanine, de type complexe métallique, isoindolinone, isoindoline, quinacridone, péroline, pérylène, dicétopyrrolopyrrole, indigo, thioindigo, dioxazine, tri-

phénylméthane, quinophtalone.

- [0208] 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.
- [0209] A titre d'exemple on peut aussi citer les pâtes pigmentaires de pigment organique telles que les produits vendus par la société HOECHST sous le nom :
- [0210] - JAUNE COSMENYL IOG : Pigment YELLOW 3 (CI 11710) ;
- [0211] - JAUNE COSMENYL G : Pigment YELLOW 1 (CI 11680) ;
- [0212] - ORANGE COSMENYL GR : Pigment ORANGE 43 (CI 71105) ;
- [0213] - ROUGE COSMENYL R : Pigment RED 4 (CI 12085) ;
- [0214] - CARMIN COSMENYL FB : Pigment RED 5 (CI 12490) ;
- [0215] - VIOLET COSMENYL RL : Pigment VIOLET 23 (CI 51319) ;
- [0216] - BLEU COSMENYL A2R : Pigment BLUE 15.1 (CI 74160) ;
- [0217] - VERT COSMENYL GG : Pigment GREEN 7 (CI 74260) ;
- [0218] - NOIR COSMENYL R : Pigment BLACK 7 (CI 77266).
- [0219] 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.
- [0220] 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.
- [0221] 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.
- [0222] 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).

[0223] A titre d'exemples de laques, on peut citer le produit connu sous la dénomination suivante : D & C Red 7 (CI 15 850 :1).

[0224] 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.

[0225] 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.

[0226] A titre d'exemples de pigments à effets spéciaux, on peut citer les pigments nacrés tels que le mica recouvert de titane, ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica recouvert de titane et d'oxydes de fer, le mica recouvert d'oxyde de fer, le mica recouvert de titane et notamment de bleu ferrique ou d'oxyde de chrome, le mica recouvert de titane et d'un pigment organique tel que défini précédemment ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth. A titre de pigments nacrés, on peut citer les nacres Cellini commercialisées par BASF (Mica-TiO₂-laque), Prestige commercialisée par Eckart (Mica-TiO₂), Prestige Bronze commercialisée par Eckart (Mica-Fe₂O₃) Colorona commercialisée par Merck (Mica-TiO₂-Fe₂O₃).

[0227] On peut également citer les nacres de couleur or notamment commercialisées par la société BASF sous le nom de Brillant gold 212G (Timica), Gold 222C (Cloisonne), Sparkle gold (Timica), Gold 4504 (Chromalite) et Monarch gold 233X (Cloisonne) ; les nacres bronzes notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Bronze fine (17384) (Colorona) et Bronze (17353) (Colorona) et par la société BASF sous la dénomination Super bronze (Cloisonne) ; les nacres oranges notamment commercialisées par la société BASF sous la dénomination Orange 363C (Cloisonne) et Orange MCR 101 (Cosmica) et par la société MERCK sous la dénomination Passion orange (Colorona) et Matte orange (17449) (Microna) ; les nacres de teinte brune notamment commercialisées par la société BASF sous la dénomination Nu-antique copper 340XB (Cloisonne) et Brown CL4509 (Chromalite) ; les nacres à reflet cuivre notamment commercialisées par la société BASF sous la dénomination Copper 340A (Timica) ; les nacres à reflet rouge notamment commercialisées par la

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

- [0228] Toujours à titre d'exemple de nacres, on peut citer également les particules comportant un substrat de borosilicate enrobé d'oxyde de titane.
- [0229] Des particules à substrat de verre revêtu d'oxyde de titane sont notamment vendues sous la dénomination METASHINE MC1080RY par la société TOYAL.
- [0230] Enfin, comme exemples de nacres, on peut également citer les paillettes de polyéthylène téréphthalate, notamment celles commercialisées par la société Meadowbrook Inventions sous le nom Silver 1P 0.004X0.004 (paillettes argentées). On peut aussi envisager les pigments multicouches basés sur des substrats synthétiques comme l'alumine, la silice, le borosilicate de calcium et de sodium ou le borosilicate de calcium et d'aluminium, et l'aluminium.
- [0231] 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.
- [0232] 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.
- [0233] Ces particules peuvent présenter des formes variées, notamment être en forme de plaquettes ou globulaires, en particulier sphériques.
- [0234] 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.

- [0235] 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.
- [0236] Lorsque les particules réfléchissantes présentent une structure multicouche, celles-ci peuvent par exemple comporter un substrat naturel ou synthétique, notamment un substrat synthétique au moins partiellement enrobé par au moins une couche d'un matériau réfléchissant notamment d'au moins un métal ou matériau métallique. Le substrat peut être monomatériau, multimatériau, organique et/ou inorganique.
- [0237] 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.
- [0238] Le matériau réfléchissant peut comporter une couche de métal ou d'un matériau métallique.
- [0239] 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.
- [0240] 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.
- [0241] 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.
- [0242] 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.
- [0243] 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.
- [0244] 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.

- [0245] 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.
- [0246] 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 .
- [0247] Les pigments peuvent être dispersés dans la composition grâce à un agent dispersant.
- [0248] 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 Solperse 21 000 par la société Avecia, le polygécryl-2 dipolyhydroxystéarate (nom CTFA) vendu sous la référence Dehymyls PGPH par la société Henkel ou encore l'acide polyhydroxystéarique tel que celui vendu sous la référence Arlacel P100 par la société Uniqema et leurs mélanges.
- [0249] Comme autre dispersant utilisable dans les compositions de l'invention, on peut citer les dérivés ammonium quaternaire d'acides gras polycondensés comme le Solperse 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.
- [0250] Les pigments utilisés dans la composition peuvent être traités en surface par un agent organique.
- [0251] 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.

- [0252] 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.
- [0253] 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.
- [0254] De préférence, les pigments traités en surface sont recouverts par une couche organique.
- [0255] 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.
- [0256] 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.
- [0257] De préférence, on utilisera un agent organique lié aux pigments de manière covalente.
- [0258] 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.
- [0259] De préférence, les traitements en surface des pigments sont choisis parmi les traitements suivants :
- [0260] - un traitement PEG-Silicone comme le traitement de surface AQ commercialisé par LCW ;
- [0261] - un traitement Méthicone comme le traitement de surface SI commercialisé par LCW ;

- [0262] - un traitement Diméthicone comme le traitement de surface Covasil 3.05 commercialisé par LCW ;
- [0263] - un traitement Diméthicone / Triméthylsiloxysilicate comme le traitement de surface Covasil 4.05 commercialisé par LCW ;
- [0264] - un traitement Myristate de Magnésium comme le traitement de surface MM commercialisé par LCW ;
- [0265] - un traitement Dimyristate d'Aluminium comme le traitement de surface MI commercialisé par Miyoshi ;
- [0266] - un traitement Perfluoropolyméthylisopropyl éther comme le traitement de surface FHC commercialisé par LCW ;
- [0267] - un traitement Isostéaryl Sébacate comme le traitement de surface HS commercialisé par Miyoshi ;
- [0268] - un traitement Phosphate de Perfluoroalkyle comme le traitement de surface PF commercialisé par Daito ;
- [0269] - un traitement Copolymère acrylate / Diméthicone et Phosphate de Perfluoroalkyle comme le traitement de surface FSA commercialisé par Daito ;
- [0270] - un traitement Polyméthylhydrogène siloxane / Phosphate de Perfluoroalkyle comme le traitement de surface FS01 commercialisé par Daito ;
- [0271] - un traitement Copolymère Acrylate / Diméthicone comme le traitement de surface ASC commercialisé par Daito ;
- [0272] - un traitement Isopropyl Titanium Triisostéarate comme le traitement de surface ITT commercialisé par Daito ;
- [0273] - un traitement copolymère Acrylate comme le traitement de surface APD commercialisé par Daito ;
- [0274] - un traitement Phosphate de Perfluoroalkyle / Isopropyl Titanium Triisostéarate comme le traitement de surface PF + ITT commercialisé par Daito.
- [0275] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, l'agent dispersant est présent avec des pigments organiques ou inorganiques sous forme particulière de taille sous-micronique dans la composition B.
- [0276] 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 .
- [0277] 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.
- [0278] 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 dis-

persants appropriés, on peut citer :

- [0279] - 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,
- [0280] - les acrylates de silicone telles que Tego ® RC 902, Tego ® RC 922, Tego ® RC 1041, et Tego ® RC 1043, par commercialisée Evonik,
- [0281] - 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.
- [0282] Selon un mode de réalisation particulier, le ou les agents dispersants sont de type amino-silicone et sont cationiques.
- [0283] De préférence, le ou les pigment(s) est(sont) choisi(s) parmi les pigments minéraux, mixtes minéraux-organiques ou organiques.
- [0284] 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.
- [0285] *Colorant direct*
- [0286] La composition de coloration capillaire employée dans le cadre du procédé selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs colorant(s) direct(s).
- [0287] 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.
- [0288] Ils peuvent être ioniques ou non ioniques, de préférence cationiques ou non ioniques.
- [0289] 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.
- [0290] Les colorants directs sont de préférence des colorants directs cationiques. On peut mentionner les colorants cationiques hydrazono des formules (III) et (IV), les colorants cationiques azo (V) et (VI) ci-dessous :
- [0291]
$$\text{Hét}^+-\text{N}(\text{Ra})-\text{N}=\text{C}(\text{Rb})-\text{Ar}, \text{Q}^- \quad (\text{III}),$$

[0292] $\text{Hét}^+-\text{C}(\text{Ra})=\text{N}-\text{N}(\text{Rb})-\text{Ar}, \text{Q} \quad (\text{IV}),$

[0293] $\text{Hét}^+-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}, \text{Q}^- \quad (\text{V}),$

[0294] $\text{Ar}^+-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}^{''}, \text{Q}^- \quad (\text{VI}),$

[0295] formules (III) à (VI) dans lesquelles :

[0296] - Hét⁺ représente un radical hétéroaryle cationique, préférentiellement à charge cationique endocyclique tel que imidazolium, indolium, ou pyridinium, éventuellement substitué préférentiellement par au moins un groupe (C₁-C₈)alkyle tel que méthyle ;

[0297] - Ar⁺ représente un radical aryle, tel que phényle ou naphthyle, à charge cationique exocyclique préférentiellement ammonium particulièrement tri(C₁-C₈)alkyl-ammonium tel que triméthylammonium ;

[0298] - Ar représente un groupement aryle, notamment phényle, éventuellement substitué, préférentiellement par un ou plusieurs groupement électrodonneurs tels que i) (C₁-C₈)alkyle éventuellement substitué, ii) (C₁-C₈)alcoxy éventuellement substitué, iii) (di)(C₁-C₈)(alkyl)amino éventuellement substitué sur le ou les groupements alkyle par un groupement hydroxyle, iv) aryl(C₁-C₈)alkylamino, v) N-(C₁-C₈)alkyl-N-aryl(C₁-C₈)alkylamino éventuellement substitué ou alors Ar représente un groupement julolidine ;

[0299] - Ar'' représente un groupement (hétéro)aryle éventuellement substitué tel que phényle ou pyrazolyle éventuellement substitués, préférentiellement par un ou plusieurs groupements (C₁-C₈)alkyle, hydroxyle, (di)(C₁-C₈)(alkyl)amino, (C₁-C₈)alcoxy ou phényle ;

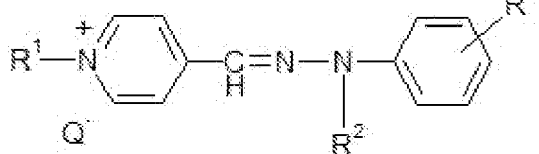
[0300] - Ra et Rb, identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupement (C₁-C₈)alkyle éventuellement substitué, préférentiellement par un groupement hydroxyle ;

[0301] ou alors le substituant Ra avec un substituant de Het⁺ et/ou Rb avec un substituant de Ar forment ensemble avec les atomes qui les portent un (hétéro)cycloalkyle ; particulièrement Ra et Rb, représentant un atome d'hydrogène ou un groupement (C₁-C₄)alkyle éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ;

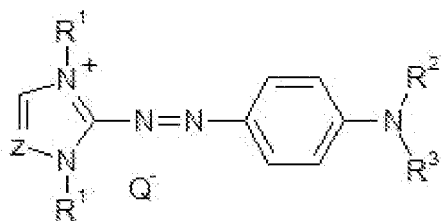
[0302] - Q⁻ représente un contre-ion anionique organique ou minéral tel qu'un halogénure ou un alkylsulfate.

[0303] Particulièrement, on peut citer les colorants directs à charge cationiques endocycliques azoïques et hydrazono de formule (III) à (VI) tels que définis précédemment ; plus particulièrement, les colorants directs cationiques à charge cationiques endocycliques décrits dans les demandes de brevets WO 95/15144, WO 95/01772 et EP-714954 ; préférentiellement les colorants directs suivants :

[0304] (VII),



[0305] (VIII),



[0306] Formules (VII) et (VIII) dans lesquelles :

[0307] - R¹ représente un groupement (C₁-C₄)alkyle tel que méthyle ;

[0308] - R² et R³, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement (C₁-C₄)alkyle tel que méthyle ; et

[0309] - R⁴ représente un atome d'hydrogène ou un groupement électrodonneur tels que (C₁ - C₈)alkyle éventuellement substitué, (C₁-C₈)alcoxy éventuellement substitué, (di)(C₁-C₈) (alkyl)amino éventuellement substitué sur le ou les groupements alkyle par un groupement hydroxyle ; particulièrement R⁴ est un atome d'hydrogène,

[0310] - Z représente un groupe CH ou un atome d'azote, préférentiellement CH,

[0311] - Q⁻ est un contre ion anionique tel que défini précédemment particulièrement halogénure tel que chlorure ou un alkylsulfate tel que méthylsulfate ou métytyle.

[0312] Particulièrement, les colorants de formule (V) et (VI) sont choisis parmi le Basic Red 51, Basic Yellow 87 et Basic Orange 31 ou leurs dérivés avec Q⁻ un contre ion anionique tel que défini précédemment, particulièrement halogénure tel que chlorure ou un alkylsulfate tel que méthylsulfate ou métytyle.

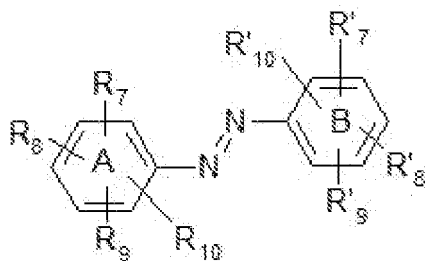
[0313] Les colorants directs peuvent être choisis parmi les colorants directs anioniques. Les colorants directs anioniques de l'invention sont des colorants communément appelés colorants directs « acides » pour leur affinité avec les substances alcalines. Par colorants directs anioniques on entend tout colorant direct comportant dans sa structure au moins un substituant CO₂R ou SO₃R avec R désignant un atome d'hydrogène ou un cation provenant d'un métal ou d'une amine, ou un ion ammonium. Les colorants anioniques peuvent être choisis parmi les colorants directs nitrés acides, les colorants azoïques acides, les colorants aziniques acides, les colorants triarylméthaniques acides, les colorants indoaminiques acides, les colorants anthraquinoniques acides, les indigoïdes et les colorants naturels acides.

[0314] A titre de colorants acides utiles à l'invention on peut citer les colorants de formules (IX), (IX'), (X), (X'), (XI), (XI'), (XII), (XII'), (XIII), (XIV), (XV) et (XVI) suivantes

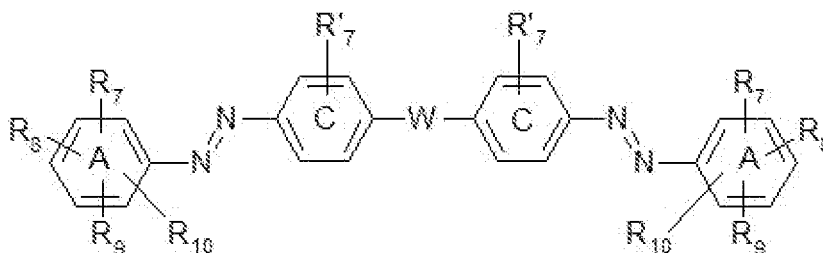
:

[0315] a. les colorants azoïques anioniques diaryle de formule (IX) ou (IX') :

[0316] (IX),



[0317] (IX'),



[0318] formules (IX) et (IX') dans lesquelles :

[0319] - R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} , R'_7 , R'_8 , R'_9 et R'_{10} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement choisi parmi :

[0320] - alkyle ;

[0321] - alkoxy, alkylthio ;

[0322] - hydroxy, mercapto ;

[0323] - nitro, nitroso ;

[0324] - $R^\circ-C(X)-X'$ -, $R^\circ-X'-C(X)-$ -, $R^\circ-X'-C(X)-X''$ - avec R° représentant un atome d'hydrogène, un groupement alkyle ou aryle ; X , X' et X'' , identiques ou différents, représentant un atome d'oxygène, de soufre ou NR avec R représentant un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle ;

[0325] - $(O)_2S(O)-$ -, $M+$ avec $M+$ représentant un atome d'hydrogène ou un contre-ion cationique ;

[0326] - $(O)CO-$ -, $M+$ avec $M+$ tel que défini précédemment ;

[0327] - $R''-S(O)_2-$ -, avec R'' représentant un atome d'hydrogène, un groupement alkyle, un groupement aryle, (di)(alkyl)amino, aryl(alkyl)amino ; préférentiellement un groupement phénylamino ou phényle ;

[0328] - $R'''-S(O)_2-X'$ - avec R''' représentant un groupement alkyle, aryle éventuellement substitué, X' tel que défini précédemment ;

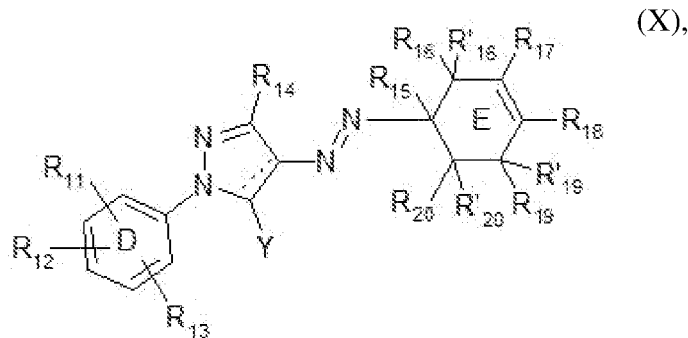
[0329] - (di)(alkyl)amino ;

[0330] - aryl(alkyl)amino éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi i) nitro ; ii) nitroso ; iii) $(O)_2S(O)-$ -, $M+$ et iv) alkoxy avec $M+$ tel que définis

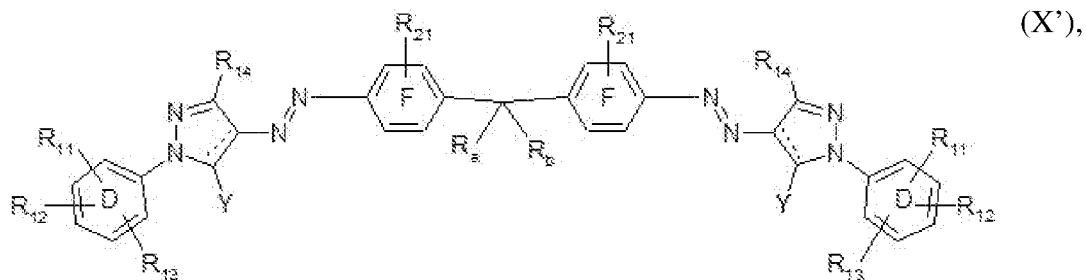
précédemment ;

- [0331] - hétéroaryle éventuellement substitué ; préférentiellement un groupement benzo-thiazolyle ;
- [0332] - cycloalkyle, notamment cyclohexyle ;
- [0333] - Ar-N=N- avec Ar représentant un groupement aryle éventuellement substitué ; préférentiellement un phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements alkyle, (O)₂S(O-)-, M⁺ ou phénylamino ;
- [0334] - ou alors deux groupements contigus R₇ avec R₈ ou R₈ avec R₉ ou R₉ avec R₁₀ forment ensemble un groupement fusionné benzo A' ; et R'₇ avec R'₈ ou R'₈ avec R'₉ ou R'₉ avec R'₁₀ forment ensemble un groupement fusionné benzo B' ; avec A' et B' éventuellement substitués par un ou plusieurs groupements choisis parmi i) nitro ; ii) nitroso ; iii) (O)₂S(O-)-, M⁺ ; iv) hydroxy ; v) mercapto ; vi) (di)(alkyl)amino ; vii) R^o-C(X)-X'- ; viii) R^o-X'-C(X)- ; ix) R^o-X'-C(X)-X''- ; x) Ar-N=N- et xi) aryl(alkyl)amino éventuellement substitué ; avec M⁺, R^o, X, X', X'' et Ar tels que définis précédemment ;
- [0335] - W représente une liaison sigma σ, un atome d'oxygène, de soufre, ou un radical divalent i) -NR- avec R tel que défini précédemment, ou ii) méthylène -C(Ra)(Rb)- avec Ra et Rb identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupement aryle, ou alors Ra et Rb forment ensemble avec l'atome de carbone qui les porte un cycloalkyle spiro ; préférentiellement W représente un atome de soufre ou Ra et Rb forment ensemble un cyclohexyle ;
- [0336] étant entendu que les formules (IX) et (IX') comprennent au moins un radical sulfonate (O)₂S(O-)-, M⁺ ou un radical carboxylate (O)CO-- , M⁺ sur un des cycles A, A', B, B' ou C ; préférentiellement sulfonate de sodium.
- [0337] A titre d'exemple de colorants de formule (IX) on peut citer : Acid Red 1, Acid Red 4, Acid Red 13, Acid Red 14, Acid Red 18, Acid Red 27, Acid Red 28, Acid Red 32, Acid Red 33, Acid Red 35, Acid Red 37, Acid Red 40, Acid Red 41, Acid Red 42, Acid Red 44, Pigment red 57, Acid Red 68, Acid Red 73, Acid Red 135, Acid Red 138, Acid Red 184, Food Red 1, Food Red 13, Acid Orange 6, Acid Orange 7, Acid Orange 10, Acid Orange 19, Acid Orange 20, Acid Orange 24, Yellow 6, Acid Yellow 9, Acid Yellow 36, Acid Yellow 199, Food Yellow 3; Acid Violet 7, Acid Violet 14, Acid Blue 113, Acid Blue 117, Acid Black 1, Acid Brown 4, Acid Brown 20, Acid Black 26, Acid Black 52, Food Black 1, Food Black 2 ; Food yellow 3 ou sunset yellow;
- [0338] et à titre d'exemple de colorants de formule (IX') on peut citer : Acid Red 111, Acid Red 134, Acid yellow 38 ;
- [0339] b) les colorants azo anioniques pyrrazolone de formule (X) et (X') :

[0340]



[0341]



[0342] formules (X) et (X') dans lesquelles :

[0343] - R₁₁, R₁₂ et R₁₃, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, d'halogène, un groupement alkyle ou -(O)₂S(O)-, M⁺ avec M⁺ tel que défini précédemment ;[0344] - R₁₄ représente un atome d'hydrogène, un groupement alkyle ou un groupement - C(O)O-, M⁺ avec M⁺ tel que défini précédemment ;[0345] - R₁₅ représente un atome d'hydrogène ;[0346] - R₁₆ représente un groupement oxo auquel cas R'₁₆ est absent, ou alors R₁₅ avec R₁₆ forment ensemble une double liaison ;[0347] - R₁₇ et R₁₈, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, ou un groupement choisi parmi :[0348] - (O)₂S(O)-, M⁺ avec M⁺ tel que défini précédemment ;[0349] - Ar-O-S(O)₂- avec Ar représentant un groupement aryle éventuellement substitué ; préférentiellement un phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements alkyle ;[0350] - R₁₉ et R₂₀, forment ensemble soit une double liaison, soit un groupement benzo D', éventuellement substitué ;[0351] - R'₁₆, R'₁₉ et R'₂₀, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle, ou hydroxy ;[0352] - R₂₁ représente un atome d'hydrogène, un groupement alkyle, ou alkoxy ;

[0353] - Ra et Rb identiques ou différents, sont tels que définis précédemment, préférentiellement Ra représente un atome d'hydrogène et Rb représente un groupement aryle ;

[0354] - Y représente soit un groupement hydroxy soit un groupement oxo ;

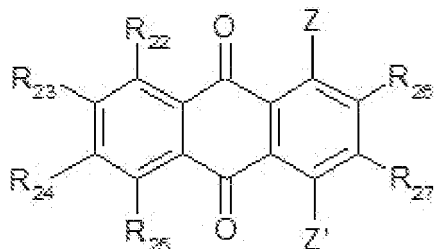
[0355] -  représente une simple liaison lorsque Y est groupement oxo ; et représente une double liaison lorsque Y représente un groupement hydroxy ;

[0356] étant entendu que les formules (X) et (X') comprennent au moins un radical sulfonate (O)₂S(O)-, M⁺ ou un radical carboxylate -C(O)O-, M⁺ sur un des cycles D ou E ; préférentiellement sulfonate de sodium ;

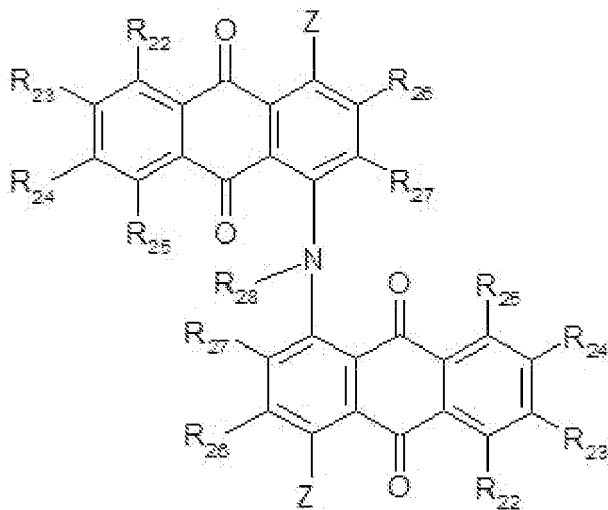
[0357] A titre d'exemple de colorants de formule (X) on peut citer : Acid Red 195, Acid Yellow 23, Acid Yellow 27, Acid Yellow 76, et à titre d'exemple de colorants de formule (X') on peut citer : Acid Yellow 17 ;

[0358] c) les colorants anthraquinones de formule (XI) et (XI') :

[0359] (XI),



[0360] (XI'),



[0361] formules (XI) et (XI') dans lesquelles :

[0362] - R₂₂, R₂₃, R₂₄, R₂₅, R₂₆ et R₂₇, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, d'halogène, ou un groupement choisi parmi :

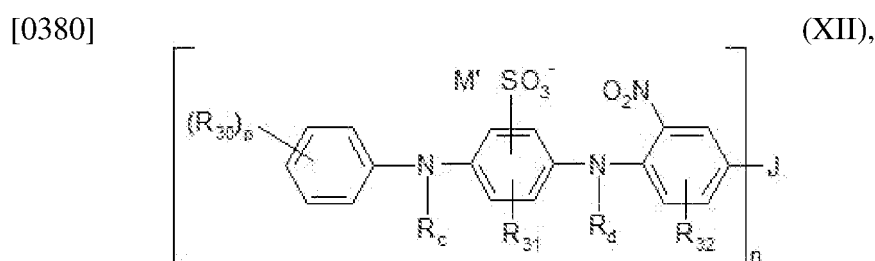
[0363] - alkyle ;

[0364] - hydroxy, mercapto ;

[0365] - alkoxy, alkylthio ;

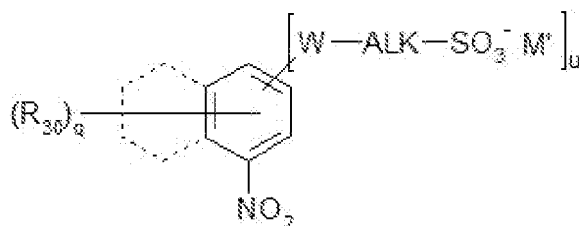
[0366] - aryloxy ou arylthio éventuellement substitué, préférentiellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi alkyle et (O)₂S(O)-, M⁺ avec M⁺ tel que défini précédemment ;

- [0367] - aryl(alkyl)amino éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi alkyle et $(O)_2S(O)-$, M+ avec M+ tel que défini précédemment ;
- [0368] - (di)(alkyl)amino ;
- [0369] - (di)(hydroxyalkyl)amino
- [0370] - $(O)_2S(O)-$, M+ avec M+ tel que défini précédemment ;
- [0371] - Z' représente un atome d'hydrogène ou un groupement $NR_{28}R_{29}$ avec R_{28} et R_{29} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement choisi parmi :
- [0372] - alkyle ;
- [0373] - polyhydroxyalkyle tel que l'hydroxyéthyle ;
- [0374] - aryle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements particulièrement i) alkyle tel que le méthyle, le n-dodécyle, le n-butyle ; ii) $(O)_2S(O)-$, M+ avec M+ tel que défini précédemment ; iii) $R^\circ-C(X)-X'-$, $R^\circ-X'-C(X)-$, $R^\circ-X'-C(X)-X''-$ avec R° , X, X' et X'' tels que définis précédemment, préférentiellement R° représente un groupement alkyle ;
- [0375] - cycloalkyle, notamment cyclohexyle ;
- [0376] - Z représente un groupement choisi parmi hydroxy et $NR'_{28}R'_{29}$ avec R'_{28} et R'_{29} , identiques ou différents, représentent les même atomes ou groupements que R_{28} et R_{29} tels que définis précédemment ;
- [0377] étant entendu que les formules (XI) et (XI') comprennent au moins un radical sulfonate $(O)_2S(O)-$, M+ ou un radical carboxylate $-C(O)O-$, M+; préférentiellement sulfonate de sodium;
- [0378] A titre d'exemple de colorants de formule (XI) on peut citer : Acid Blue 25, Acid Blue 43, Acid Blue 62, Acid Blue 78, Acid Blue 129, Acid Blue 138, Acid Blue 140, Acid Blue 251, Acid Green 25, Acid Green 41, Acid Violet 42, Acid Violet 43, Mordant Red 3 ; EXT violet N° 2; et à titre d'exemple de colorants de formule (XI') on peut citer : Acid Black 48 ;
- [0379] d) les colorants nitrés de formule (XII), (XII') :



[0381]

(XII'),



[0382] formules (XII) et (XII') dans lesquelles :

[0383] - R_{30} , R_{31} et R_{32} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, d'halogène, ou un groupement choisi parmi :

[0384] - alkyle ;

[0385] - alkoxy éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy, alkylthio éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy ;

[0386] - hydroxy, mercapto ;

[0387] - nitro, nitroso ;

[0388] - polyhalogénoalkyle ;

[0389] - $R^{\circ}-C(X)-X'$ -, $R^{\circ}-X'-C(X)-$, $R^{\circ}-X'-C(X)-X''$ - avec R° ; X , X' et X'' tels que définis précédemment ;[0390] - $(O)_2S(O)-$, $M+$ avec $M+$ tel que défini précédemment ;[0391] - $(O)CO-$, $M+$ avec $M+$ tel que défini précédemment ;

[0392] - (di)(alkyl)amino ;

[0393] - (di)(hydroxyalkyl)amino ;

[0394] - hétérocycloalkyle tel que pipéridino, pipérazino ou morpholino ; particulièrement R_{30} , R_{31} et R_{32} représentent un atome d'hydrogène ;[0395] - R_c et R_d , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle ;[0396] - W est tel que défini précédemment ; W représente particulièrement un groupement $-NH-$;[0397] - ALK représente un groupement alkylène divalent linéaire ou ramifié, en C_1-C_6 ; particulièrement ALK représente un groupement $-CH_2-CH_2-$;[0398] - n vaut 1 ou 2 ;[0399] - p représente un entier compris inclusivement entre 1 et 5 ;[0400] - q représente un entier compris inclusivement entre 1 et 4 ;[0401] - u vaut 0 ou 1 ;[0402] - lorsque n vaut 1, J représente un groupement nitro, ou nitroso ; particulièrement nitro ;[0403] - lorsque n vaut 2, J représente un atome d'oxygène, de soufre, ou un radical divalent $-S(O)_m-$ avec m représentant un entier 1 ou 2 ; préférentiellement J représente un

radical $-\text{SO}_2-$;

[0404] - M' représente un atome d'hydrogène ou un contre-ion cationique ;

[0405] -  présent ou absent représente un groupement benzo éventuellement

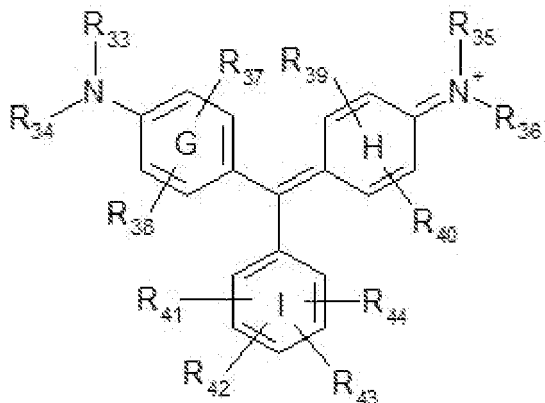
substitué par un ou plusieurs groupement R_{30} tel que défini précédemment,

[0406] étant entendu que les formules (XII) et (XII') comprennent au moins un radical sulfonate $(\text{O})_2\text{S}(\text{O}-)$, M^+ ou un radical carboxylate $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$, M^+ ; préférentiellement sulfonate de sodium.

[0407] A titre d'exemple de colorants de formule (XII) on peut citer : Acid Brown 13 ; Acid Orange 3 ; à titre d'exemple de colorants de formule (XII') on peut citer : Acid Yellow 1, Sel de sodium de l'acide 2,4-dinitro-1-naphtol-7-sulfonique, Acide 2-pipéridino 5-nitro benzène sulfonique, Acide 2(4'-N,N(2''-hydroxyéthyl)amino-2'-nitro)aniline éthane sulfonique, Acide 4- β -hydroxyéthylamino-3-nitrobenzène sulfonique; EXT D&C yellow 7 ;

[0408] e) les colorants triarylméthane de formule (XIII) :

[0409] (XIII),



[0410] formule (XIII) dans laquelle :

[0411] - R_{33} , R_{34} , R_{35} et R_{36} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement choisi parmi alkyle, aryle éventuellement substitué et arylalkyle éventuellement substitué ; particulièrement un groupement alkyle et benzyle éventuellement substitué par un groupement $(\text{O})_m\text{S}(\text{O}-)$, M^+ avec M^+ et m tels que définis précédemment ;

[0412] - R_{37} , R_{38} , R_{39} , R_{40} , R_{41} , R_{42} , R_{43} et R_{44} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement choisi parmi :

[0413] - alkyle ;

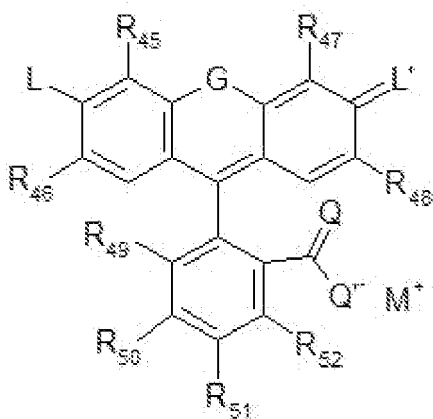
[0414] - alkoxy, alkylthio ;

[0415] - (di)(alkyl)amino ;

[0416] - hydroxy, mercapto ;

- [0417] - nitro, nitroso ;
- [0418] - $R^{\circ}-C(X)-X'$ -, $R^{\circ}-X'-C(X)-$, $R^{\circ}-X'-C(X)-X''$ - avec R° représentant un atome d'hydrogène, un groupement alkyle ou aryle ; X, X' et X'', identiques ou différents, représentant un atome d'oxygène, de soufre ou NR avec R représentant un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle ;
- [0419] - $(O)_2S(O)-$ -, M+ avec M+ représentant un atome d'hydrogène ou un contre-ion cationique ;
- [0420] - $(O)CO-$ -, M+ avec M+ tel que défini précédemment ;
- [0421] - ou alors deux groupements contigus R_{41} avec R_{42} ou R_{42} avec R_{43} ou R_{43} avec R_{44} forment ensemble un groupement fusionné benzo : I' ; avec I' éventuellement substitués par un ou plusieurs groupements choisis parmi i) nitro ; ii) nitroso ; iii) $(O)_2S(O)-$ -, M+ ; iv) hydroxy ; v) mercapto ; vi) (di)(alkyl)amino ; vii) $R^{\circ}-C(X)-X'$ - ; viii) $R^{\circ}-X'-C(X)-$; ix) $R^{\circ}-X'-C(X)-X''$ - ; avec M+, R° , X, X', X'' tels que définis précédemment ;
- [0422] particulièrement R_{37} à R_{40} représentent un atome d'hydrogène, et R_{41} à R_{44} , identiques ou différents représentent un groupement hydroxy ou $(O)_2S(O)-$ -, M+ ; et lorsque R_{43} avec R_{44} forment ensemble un groupement benzo, il est substitué préférentiellement par un groupement $(O)_2S(O)-$;
- [0423] étant entendu qu'au moins un des cycle G, H, I ou I' comprennent au moins un radical sulfonate $(O)_2S(O)-$ ou un radical carboxylate $-C(O)O-$; préférentiellement sulfonate.
- [0424] A titre d'exemple de colorants de formule (XIII) on peut citer : Acid Blue 1 ; Acid Blue 3 ; Acid Blue 7, Acid Blue 9 ; Acid Violet 49 ; Acid green 3 ; Acid green 5 ; Acid Green 50.
- [0425] f) les colorants dérivés du xanthène de formule (XIV) :

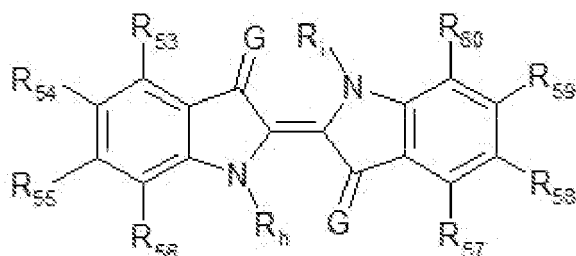
[0426] (XIV),



- [0427] formule (XIV) dans laquelle :
- [0428] - R_{45} , R_{46} , R_{47} et R_{48} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un atome d'halogène ;

- [0429] - R_{49} , R_{50} , R_{51} et R_{52} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, d'halogène, ou un groupement choisi parmi :
- [0430] - alkyle ;
- [0431] - alkoxy, alkylthio ;
- [0432] - hydroxy, mercapto ;
- [0433] - nitro, nitroso ;
- [0434] - $(O)_2S(O)-$, $M+$ avec $M+$ représentant un atome d'hydrogène ou un contre-ion cationique ;
- [0435] - $(O)CO-$, $M+$ avec $M+$ tel que défini précédemment ;
- [0436] particulièrement R_{49} , R_{50} , R_{51} et R_{52} représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène ;
- [0437] - G représente un atome d'oxygène, de soufre ou un groupement NRe avec Re tel que défini précédemment ; particulièrement G représente un atome d'oxygène ;
- [0438] - L représente un alcoolate $O-$, $M+$; un thioalcoolate $S-$, $M+$ ou un groupement NRf , avec Rf représentant un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle, et $M+$ tel que défini précédemment ; $M+$ est particulièrement du sodium ou du potassium ;
- [0439] - L' représente un atome d'oxygène, de soufre ou un groupement ammonium : $N+RfRg$, avec Rf et Rg , identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène, un groupement alkyle, aryle éventuellement substitué ; L' représente particulièrement un atome d'oxygène ou un groupement phénylamino éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements alkyle ou $(O)mS(O)-$, $M+$ avec m et $M+$ tels que défini précédemment ;
- [0440] - Q et Q' , identiques ou différents, représentent un atome d'oxygène ou de soufre ; particulièrement Q et Q' représentent un atome d'oxygène ;
- [0441] - $M+$ est tel que défini précédemment.
- [0442] A titre d'exemple de colorants de formule (XIV) on peut citer : Acid Yellow 73 ; Acid Red 51 ; Acid Red 52, Acid Red 87 ; Acid Red 92 ; Acid Red 95 ; Acid Violet 9 ;
- [0443] g) les colorants dérivés d'indole de formule (XV) :

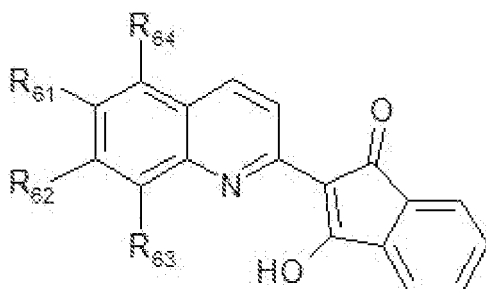
[0444] (XV),



[0445] formule (XV) dans laquelle :

- [0446] - R_{53} , R_{54} , R_{55} , R_{56} , R_{57} , R_{58} , R_{59} et R_{60} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement choisi parmi :

- [0447] - alkyle ;
- [0448] - alkoxy, alkylthio ;
- [0449] - hydroxy, mercapto ;
- [0450] - nitro, nitroso ;
- [0451] - $R^{\circ}-C(X)-X'$ -, $R^{\circ}-X'-C(X)-$, $R^{\circ}-X'-C(X)-X''$ - avec R° représentant un atome d'hydrogène, un groupement alkyle ou aryle ; X, X' et X'', identiques ou différents, représentant un atome d'oxygène, de soufre ou NR avec R représentant un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle ;
- [0452] - $(O)_2S(O)-$, M+ avec M+ représentant un atome d'hydrogène ou un contre-ion cationique ;
- [0453] - $(O)CO-$, M+ avec M+ tel que défini précédemment ;
- [0454] - G représente un atome d'oxygène, de soufre ou un groupement NRe avec Re tel que défini précédemment ; particulièrement G représente un atome d'oxygène ;
- [0455] - Ri et Rh, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle ;
- [0456] étant entendu que la formule (XIII) comprend au moins un radical sulfonate $(O)_2S(O)-$, M+ ou un radical carboxylate $-C(O)O-$, M+; préférentiellement sulfonate de sodium.
- [0457] A titre d'exemple de colorants de formule (XV) on peut citer : Acid Blue 74 ;
- [0458] h) les colorants dérivés de quinoléine de formule (XVI) :
- [0459] (XVI),



- [0460] formule (XVI) dans laquelle :
- [0461] - R₆₁ représente un atome d'hydrogène, d'halogène ou un groupement alkyle ;
- [0462] - R₆₂, R₆₃, et R₆₄, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement $(O)_2S(O)-$, M+ avec M+ représentant un atome d'hydrogène ou un contre-ion cationique ;
- [0463] ou alors R₆₁ avec R₆₂, ou R₆₁ avec R₆₄, forment ensemble un groupement benzo éventuellement substitué par un ou plusieurs groupement $(O)_2S(O)-$, M+ avec M+ représentant un atome d'hydrogène ou un contre-ion cationique ;
- [0464] étant entendu que la formule (XVI) comprend au moins un radical sulfonate $(O)_2S(O)-$, M+ préférentiellement sulfonate de sodium.

- [0465] A titre d'exemple de colorants de formule (XVI) on peut citer : Acid Yellow 2, Acid Yellow 3 et Acid Yellow 5.
- [0466] 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.
- [0467] De préférence, les colorants directs sont choisis parmi les colorants directs anioniques.
- [0468] Le ou les agents colorants peuvent être présents en une teneur 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 de coloration capillaire.
- [0469] Le ou les pigments 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 de coloration capillaire.
- [0470] Le ou les colorants directs peuvent être présents en une teneur totale allant de 0,001 à 10 % en poids du poids total de la composition, de préférence de 0,005 à 5 % en poids du poids total de la composition de coloration capillaire.

Agent épaississant anionique non carboxylique

- [0471] La composition de coloration capillaire employée dans le cadre du procédé selon l'invention peut comprendre en outre au moins un agent épaississant anionique non carboxylique.
- [0472] On entend au sens de la présente invention par « agent non carboxylique » un agent qui ne comprend pas de fonction acide carboxylique ($-\text{COOH}$) ou carboxylate ($-\text{COO}^-$).
- [0473] Par agent épaississant, on entend au sens de la présente invention un composé qui augmente la viscosité d'une composition dans laquelle il est introduit à une concentration de 0,05 % en poids par rapport au poids total de la composition, d'au moins 20 cps, de préférence d'au moins 50 cps, à température ambiante (25°C), à pression atmosphérique et à un taux de cisaillement de 1 s^{-1} (la viscosité peut être mesurée à l'aide d'un viscosimètre cône/plan, Rhéomètre Haake R600 ou analogue).
- [0474] De préférence, le ou les agents épaississants anioniques non carboxyliques sont choisis parmi les polymères anioniques non carboxyliques, plus préférentiellement parmi les polymères anioniques à groupement(s) sulfonique(s).
- [0475] Par polymère anionique, on entend au sens de l'invention un polymère comprenant un ou plusieurs groupements anioniques ou anionisables et ne comprenant pas de groupement cationique ou cationisable.
- [0476] Avantageusement, le ou les agent(s) épaississant(s) anionique(s) non carboxylique(s)

sont choisis parmi les polymères anioniques comportant au moins un monomère à insaturation éthylénique à groupement sulfonique, sous forme libre ou partiellement ou totalement neutralisée.

- [0477] Ces polymères peuvent être réticulés ou non-réticulés. Ils sont de préférence réticulés.
- [0478] Ces polymères peuvent être associatifs ou non, de préférence non associatifs.
- [0479] Il est rappelé que les « polymères associatifs » sont des polymères capables, dans un milieu aqueux, de s'associer réversiblement entre eux ou avec d'autres molécules.
- [0480] Leur structure chimique comprend plus particulièrement au moins une zone hydrophile et au moins une zone hydrophobe.
- [0481] Par « groupement hydrophobe », on entend un radical ou polymère à chaîne hydrocarbonée, saturée ou non, linéaire ou ramifiée, comprenant au moins 8 atomes de carbone, de préférence de 10 à 30 atomes de carbone, en particulier de 12 à 30 atomes de carbone et plus préférentiellement de 18 à 30 atomes de carbone.
- [0482] Préférentiellement, le groupement hydrocarboné provient d'un composé monofonctionnel. A titre d'exemple, le groupement hydrophobe peut être issu d'un alcool gras tel que l'alcool stéarylique, l'alcool dodécylique, l'alcool décylque. Il peut également désigner un polymère hydrocarboné tel que par exemple le polybutadiène.
- [0483] Les monomères à insaturation éthylénique à groupement sulfonique sont choisis notamment parmi l'acide vinylsulfonique, l'acide styrènesulfonique, les acides (méth)acrylamido(C_1 - C_{22})alkylsulfoniques, les acides N-(C_1 - C_{22})alkyl(méth)acrylamido-(C_1 - C_{22})alkylsulfoniques comme l'acide undécylacrylamido-méthane-sulfonique ainsi que leurs formes partiellement ou totalement neutralisées.
- [0484] Plus préférentiellement, on utilisera les acides (méth)acrylamido(C_1 - C_{22}) alkylsulfoniques tels que par exemple l'acide acrylamido-méthane-sulfonique, l'acide acrylamido-éthane-sulfonique, l'acide acrylamido-propane-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique, l'acide méthacrylamido-2-méthylpropane-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-n-butane-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-2,4,4-triméthylpentane-sulfonique, l'acide 2-méthacrylamido-dodécyl-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-2,6-diméthyl-3-heptane-sulfonique ainsi que leurs formes partiellement ou totalement neutralisées.
- [0485] Plus particulièrement, on utilisera l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique (AMPS) ainsi que ses formes partiellement ou totalement neutralisées.
- [0486] Parmi les copolymères d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique, on peut citer les copolymères réticulés d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique et d'acrylamide partiellement ou totalement neutralisés, et on peut citer en particulier le

produit décrit dans l'exemple 1 du document EP 503 853 et l'on pourra se reporter à ce document pour ce qui a trait à ces polymères.

- [0487] On peut également citer les copolymères d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique ou ses sels et d'acrylate d'hydroxyéthyle, tel que le composé vendu sous la dénomination Sepinov EMT 10 par la société SEPPIC (nom INCI : hydroxyethylacrylate/sodium acryloyldimethyl taurate copolymer).
- [0488] Les polymères d'AMPS associatifs peuvent notamment être choisis parmi les polymères associatifs statistiques d'AMPS modifiés par réaction avec une n-monoalkylamine ou une di-n-alkylamine en C₆-C₂₂, et tels que ceux décrits dans la demande de brevet WO 00/31154 (faisant partie intégrante du contenu de la description). Ces polymères peuvent également contenir d'autres monomères hydrophiles éthyléniquement insaturés choisis par exemple parmi les dérivés d'acides (méth)acryliques, tels que leurs esters obtenus avec des monoalcools ou des mono- ou poly- alkylèneglycols, les (méth)acrylamides, la vinylpyrrolidone, ou les mélanges de ces composés.
- [0489] Les polymères préférés de cette famille sont choisis parmi les copolymères associatifs d'AMPS et d'au moins un monomère hydrophobe à insaturation éthylénique.
- [0490] Ces mêmes copolymères peuvent contenir en outre un ou plusieurs monomères éthyléniquement insaturés ne comportant pas de chaîne grasse tels que les dérivés d'acides (méth)acryliques, notamment leurs esters obtenus avec des monoalcools ou des mono- ou poly- alkylèneglycols, les (méth)acrylamides, la vinylpyrrolidone, ou les mélanges de ces composés.
- [0491] Ces copolymères sont décrits notamment dans la demande de brevet EP-A-750899, le brevet US 5089578 et dans les publications de Yotaro Morishima suivantes :
- [0492] - « Self-assembling amphiphilic polyelectrolytes and their nanostructures - Chinese Journal of Polymer Science Vol. 18, N°40, (2000), 323-336. » ;
- [0493] - « Miscelle formation of random copolymers of sodium 2-(acrylamido)-2-methylpropanesulfonate and a non-ionic surfactant macromonomer in water as studied by fluorescence and dynamic light scattering - Macromolecules, Vol. 33, N° 10 (2000), 3694-3704 » ;
- [0494] - « Solution properties of miscelle networks formed by non-ionic moieties covalently bound to an polyelectrolyte : salt effects on rheological behavior - Langmuir, , Vol. 16, N°12, (2000) 5324-5332 » ;
- [0495] - « Stimuli responsive amphiphilic copolymers of sodium 2-(acrylamido)-2-methylpropanesulfonate and associative macromonomers - Polym. Preprint, Div. Polym. Chem., 40(2), (1999), 220-221».
- [0496] Parmi ces polymères, on peut citer :
- [0497] - les copolymères réticulés ou non réticulés, neutralisés ou non, comportant de 15 à

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

[0498] - les terpolymères comportant de 10 à 90% en mole de motifs acrylamide, de 0,1 à 10% en mole de motifs AMPS et de 5 à 80% en mole de motifs n-(C₆-C₁₈)alkylacrylamide, tels que ceux décrits dans le brevet US- 5089578.

[0499] On peut également citer les copolymères d'AMPS totalement neutralisé et de méthacrylate de dodécyle ainsi que les copolymères d'AMPS et de n-dodécylméthacrylamide non-réticulés et réticulés, tels que ceux décrits dans les articles de Morishima cités ci-dessus.

[0500] De préférence, le ou les agents épaississants anioniques non carboxyliques sont choisis parmi le copolymère 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonate de sodium / hydroxyéthylacrylate, commercialisé par la société SEPPIC (nom INCI : hydroxyethylacrylate/sodium acryloyldimethyl taurate copolymer).

[0501] Avantageusement, la quantité totale du ou des agent(s) épaississant(s) anionique(s) non carboxylique(s) va de 0,01 à 20% en poids, de préférence de 0,1 à 10% en poids, mieux de 0,1 à 5% en poids, et mieux encore de 0,1 à 2% en poids, par rapport au poids total de la composition de coloration capillaire.

Silicone

[0502] La composition de coloration capillaire peut comprendre en outre au moins une silicone.

[0503] Le ou les silicones sont différentes du ou des composés ayant au moins un groupement acide carboxylique tels que définis ci-après.

[0504] De préférence, la composition de coloration capillaire comprend au moins une silicone choisie parmi les silicones non aminées, les silicones aminées et leurs mélanges.

[0505] Les silicones peuvent être solides ou liquides à 25°C et pression atmosphérique (1,013.105 Pa), volatiles ou non volatiles.

[0506] Les silicones susceptibles d'être utilisées peuvent être solubles ou insolubles dans la composition selon l'invention ; elles peuvent se présenter sous forme d'huile, de cire, de résine ou de gomme ; les huiles de silicone sont préférées.

[0507] Les silicones sont notamment décrites en détail dans l'ouvrage de Walter NOLL "Chemistry and Technology of Silicones" (1968), Academie Press.

[0508] De préférence, la composition de coloration capillaire contient une ou plusieurs silicones liquides à 25°C et pression atmosphérique (1,013.105 Pa).

[0509] Les silicones volatiles peuvent être choisies parmi celles possédant un point d'ébullition compris entre 60 et 260°C (à pression atmosphérique), plus particulièrement parmi :

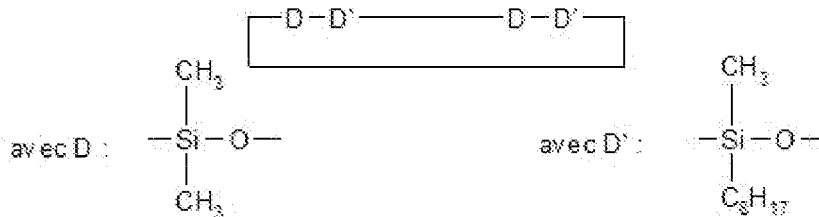
i) les polydialkylsiloxanes cycliques comportant de 3 à 7 atomes de silicium, de préférence 4 à 5, tels que

- l'octaméthylcyclotétrasiloxane et le décaméthylcyclopentasiloxane.

[0510] On peut citer les produits commercialisés sous le nom de "VOLATILE SILICONE 7207" par UNION CARBIDE ou "SILBIONE 70045 V 2" par RHODIA, "VOLATILE SILICONE 7158" par UNION CARBIDE, "SILBIONE 70045 V 5" par RHODIA.

[0511] - les cyclocopolymères du type diméthylsiloxane/méthylalkylsiloxane de structure chimique :

[0512]



[0513] De préférence le cyclométhylsiloxane.

[0514] On peut citer la "SILICONE VOLATILE FZ 3109" commercialisée par la société UNION CARBIDE.

[0515] - les mélanges de silicones cycliques avec des composés organiques dérivés du silicium, tels que le mélange d'octaméthylcyclotétrasiloxane et de tétratriméthylsilylpentaérythritol (50/50) et le mélange d'octaméthylcyclotétrasiloxane et d'oxy-1,1'-(hexa-2,2,2',2',3,3'-triméthylsilyloxy) bis-néopentane ;

[0516] ii) les polydialkylsiloxanes linéaires ayant 2 à 9 atomes de silicium, qui possèdent généralement une viscosité inférieure ou égale à $5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ à 25°C , tels que le décaméthyltétrasiloxane.

[0517] D'autres silicones entrant dans cette classe sont décrites dans l'article publié dans Cosmetics and toilettries, Vol. 91, Jan. 76, p. 27-32 - TODD & BYERS "Volatile Silicone fluids for cosmetics » ; on peut citer le produit commercialisé sous la dénomination "SH 200" par la société TORAY SILICONE.

[0518] Parmi les silicones non volatiles, on peut citer, seul ou en mélange, les polydialkylsiloxanes et notamment les polydiméthylsiloxanes (PDMS), les polydiarylsiloxanes, les polyalkylarylsiloxanes, les gommés et les résines de silicone, ainsi que les organopolysiloxanes (ou polysiloxanes organomodifiés, ou encore silicones organomodifiées) qui sont des polysiloxanes comportant dans leur structure un ou plusieurs groupements organofonctionnels, généralement fixés par l'intermédiaire d'un groupe hydrocarboné, et de préférence choisi parmi les groupements aryle, les groupements aminés, les groupements alcoxy et les groupements polyoxyéthylénés, ou polyoxypropylénés. De préférence, les silicones non volatiles sont choisies parmi les poly dimethyl / methylsiloxane éventuellement oxyéthylénés et oxypropylénés.

- [0519] Les silicones organomodifiées peuvent être des polydiarylsiloxanes, notamment des polydiphénylsiloxanes, et des polyalkylarylsiloxanes fonctionnalisés par les groupes organofonctionnels mentionnés précédemment. Les polyalkylarylsiloxanes sont particulièrement choisis parmi les polydiméthyl/méthylphénylsiloxanes, les polydiméthyl / diphénylsiloxanes linéaires et/ou ramifiés.
- [0520] Parmi les silicones organomodifiées, on peut citer les organopolysiloxanes comportant :
- des groupements polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène comportant éventuellement des groupements alkyle en C₆-C₂₄ tels que les diméthicone-copolyols, et notamment ceux commercialisés par la société DOW CORNING sous la dénomination DC 1248 ou les huiles SILWET® L 722, L 7500, L 77, L 711 de la société UNION CARBIDE; ou encore les alkyl(C12)-méthicone-copolyols, et notamment ceux commercialisés par la société DOW CORNING sous la dénomination Q2-5200;
 - des groupements aminés substitués ou non, en particulier des groupements aminoalkyle en C1-C4 ; on peut citer les produits commercialisés sous la dénomination GP4 Silicone Fluid et GP7100 par la société GENESEE, ou sous les dénominations Q2-8220 et DC929 ou DC939 par la société DOW CORNING ;
 - des groupements thiols, comme les produits commercialisés sous les dénominations "GP 72 A" et "GP 71" de GENESEE ;
 - des groupements alcoxylés, comme le produit commercialisé sous la dénomination "SILICONE COPOLYMER F-755" par SWS SILICONES et ABIL WAX® 2428, 2434 et 2440 par la société GOLDSCHMIDT ;
 - des groupements hydroxylés, comme les polyorganosiloxanes à fonction hydroxyalkyle;
 - des groupements acyloxyalkyle tels que les polyorganosiloxanes décrits dans le brevet US-A-4957732.
 - des groupements anioniques du type acide carboxylique, comme par exemple décrits dans EP186507, ou du type alkyl-carboxylique comme le produit X-22-3701E de la société SHIN-ETSU; ou encore du type 2-hydroxyalkylsulfonate ou 2-hydroxyalkylthiosulfate, comme les produits commercialisés par la société GOLDSCHMIDT sous les dénominations "ABIL® S201" et "ABIL® S255",
 - des groupements hydroxyacylamino, comme les polyorganosiloxanes décrits dans la demande EP342834; on peut citer, par exemple, le produit Q2-8413 de la société DOW CORNING.
- [0521] Les silicones peuvent également être choisies parmi les polydialkylsiloxanes parmi lesquels on peut citer principalement les polydiméthylsiloxanes à groupements terminaux triméthylsilyl. Parmi ces polydialkylsiloxanes, on peut citer les produits commerciaux suivants :

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

[0522] On peut également citer les polydiméthylsiloxanes à groupements terminaux diméthylsilanol connus sous le nom de dimethiconol (CTFA), tels que les huiles de la série 48 de la société RHODIA.

[0523] Dans cette classe de polydialkylsiloxanes, on peut également citer les produits commercialisés sous les dénominations "ABIL WAX® 9800 et 9801" par la société GOLDSCHMIDT qui sont des polydialkyl (C1-C20) siloxanes.

[0524] Des produits plus particulièrement utilisables conformément à l'invention sont des mélanges tels que :

- les mélanges formés à partir d'un polydiméthylsiloxane hydroxylé en bout de chaîne, ou dimethiconol (CTFA) et d'un polydiméthylsiloxane cyclique également appelé cyclométhicone (CTFA) tel que le produit Q2-1401 commercialisé par la société DOW CORNING,
- les mélanges formés à partir d'un polydiméthylsiloxane hydroxylé en bout de chaîne, ou dimethiconol (CTFA) et d'un polydiméthylsiloxane également appelé diméthicone (CTFA) tel que le produit Xiameter® PMX-1503 Fluid commercialisé par la société DOW CORNING.

[0525] Les polyalkylarylsiloxanes sont particulièrement choisis parmi les polydiméthyl/méthylphénylsiloxanes, les polydiméthyl/diphénylsiloxanes linéaires et/ou ramifiés de viscosité allant de 1.10^{-5} à 5.10^{-2} m²/s à 25°C.

[0526] Parmi ces polyalkylarylsiloxanes, on peut citer les produits commercialisés sous les dénominations suivantes :

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

[0527] De préférence, la composition de coloration capillaire comprend au moins une silicone aminée. On désigne par « *silicone aminée* » toute silicone comportant au

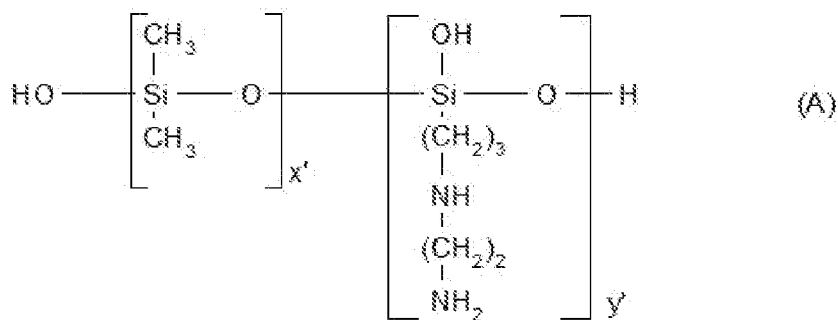
moins une amine primaire, secondaire, tertiaire ou un groupement ammonium quaternaire.

[0528] Les masses moléculaires moyennes en poids de ces silicones aminées peuvent être mesurées par Chromatographie par Perméation de Gel (GPC) à température ambiante (25°C) en équivalent polystyrène. Les colonnes utilisées sont des colonnes μ styragel. L'éluant est le THF, le débit est de 1 ml/mn. On injecte 200 μ l d'une solution à 0,5% en poids de silicone dans le THF. La détection se fait par réfractométrie et UVmétrie.

[0529] De façon préférée, la ou les silicone(s) aminée(s) susceptible d'être employée dans le cadre de l'invention, sont choisies parmi :

[0530] a) les polysiloxanes répondant à la formule (A) :

[0531]



[0532] dans laquelle x' et y' sont des nombres entiers tels que le poids moléculaire moyen en poids (Mw) est compris entre 5 000 et 500 000 environ ;

[0533] b) les silicones aminées répondant à la formule (B) :

[0534] $\text{R}'\text{aG}_3\text{-a-Si(OSiG}_2\text{)}_n\text{-(OSiGbR}'_2\text{-b)}_m\text{-O-SiG}_3\text{-a-R}'\text{a}$ (B)

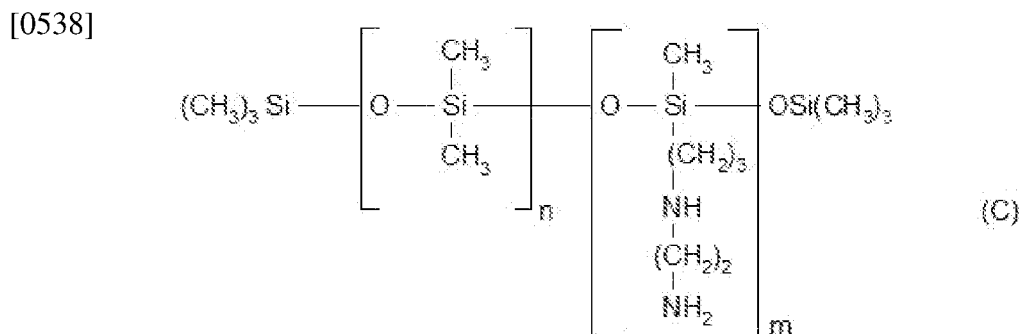
[0535] dans laquelle :

- G, identique ou différent, désigne un atome d'hydrogène, un groupement phényle, OH, alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_8$, par exemple méthyle, ou alcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_8$, par exemple méthoxy,
- a, identique ou différent, désigne 0 ou un entier de 1 à 3, en particulier 0,
- b désigne 0 ou 1, en particulier 1,
- m et n sont des nombres tels que la somme ($n + m$) varie de 1 à 2000, en particulier de 50 à 150, n pouvant désigner un nombre de 0 à 1999, et notamment de 49 à 149 et m pouvant désigner un nombre de 1 à 2000, et notamment de 1 à 10;
- R', identique ou différent, désigne un radical monovalent de formule $\text{-C}_q\text{H}_{2q}\text{L}$ dans laquelle q est un nombre allant de 2 à 8, et L est un groupement aminé éventuellement quaternisé choisi parmi les groupements : -N(R'')_2 ; $\text{-N+(R'')}_3\text{ A-}$; -NR''-Q-N(R'')_2 et $\text{-NR''-Q-N+(R'')}_3\text{ A-}$, dans lesquels R'', identique ou différent, désigne hydrogène, phényle, benzyle, ou un radical hydrocarboné saturé monovalent, par exemple un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{20}$; Q désigne un groupement de formule C_rH_{2r} , linéaire ou ramifié, r étant un entier allant de 2 à 6, de préférence de 2 à 4; et A- représente un anion cosmétiquement acceptable, notamment halogénure tel que fluorure, chlorure,

bromure ou iodure.

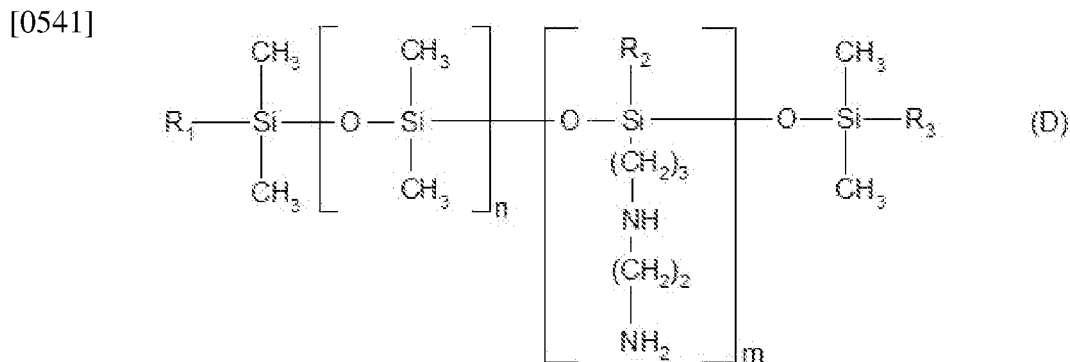
[0536] De façon préférée, la ou les silicones aminées sont choisies parmi les silicones aminées de formule (B). De façon préférée, les silicones aminées de formule (B) sont choisies parmi les silicones aminées répondant aux formules (C), (D), (E), (F), et/ou (G) suivantes.

[0537] Selon un premier mode de réalisation, les silicones aminées correspondant à la formule (B) sont choisies parmi les silicones dénommées "triméthylsilylamodiméthicone" répondant à la formule (C) :



[0539] dans laquelle m et n sont des nombres tels que la somme (n + m) varie de 1 à 2000, en particulier de 50 à 150, n pouvant désigner un nombre de 0 à 1999, et notamment de 49 à 149 et m pouvant désigner un nombre de 1 à 2000, et notamment de 1 à 10.

[0540] Selon un second mode de réalisation, les silicones aminées correspondant à la formule (B) sont choisies parmi les silicones de formule (D) suivante :



[0542] dans laquelle :

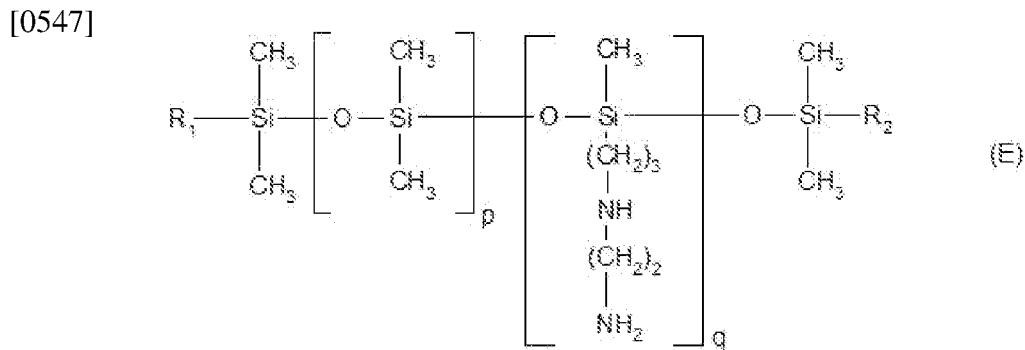
- m et n sont des nombres tels que la somme (n + m) varie de 1 à 1000, en particulier de 50 à 250 et plus particulièrement de 100 à 200; n pouvant désigner un nombre de 0 à 999 et notamment de 49 à 249 et plus particulièrement de 125 à 175 et m pouvant désigner un nombre de 1 à 1000, notamment de 1 à 10, plus particulièrement de 1 à 5;
- R₁, R₂, R₃, identiques ou différents, représentent un radical hydroxy ou alcoxy en C₁-C₄, l'un au moins des radicaux R₁ à R₃ désignant un radical alcoxy.

[0543] De préférence le radical alcoxy est un radical méthoxy.

[0544] Le rapport molaire hydroxy/alcoxy va de préférence de 0,2 : 1 à 0,4 : 1 et de préférence de 0,25 : 1 à 0,35 : 1 et plus particulièrement est égal à 0,3 : 1.

[0545] La masse moléculaire moyenne en poids (Mw) de ces silicones va de préférence de 2000 à 1 000 000, plus particulièrement de 3500 à 200000.

[0546] Selon un troisième mode de réalisation, les silicones aminées correspondant à la formule (B) sont choisies parmi les silicones de formule (E) suivantes :



[0548] dans laquelle :

- p et q sont des nombres tels que la somme (p+q) varie de 1 à 1000, en particulier de 50 à 350, et plus particulièrement de 150 à 250 ; p pouvant désigner un nombre de 0 à 999 et notamment de 49 à 349 et plus particulièrement de 159 à 239 et q pouvant désigner un nombre de 1 à 1000, notamment de 1 à 10 et plus particulièrement de 1 à 5;

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

[0549] De préférence le radical alcoxy est un radical méthoxy.

[0550] Le rapport molaire hydroxy/alcoxy va généralement de 1 : 0,8 à 1 : 1,1 et de préférence de 1 : 0,9 à 1 : 1 et plus particulièrement est égal à 1 : 0,95.

[0551] La masse moléculaire moyenne en poids (Mw) de la silicone va de préférence de 2000 à 200000 et encore plus particulièrement de 5000 à 100000 et plus particulièrement de 10000 à 50000.

[0552] Les produits commerciaux comprenant des silicones de structure (D) ou (E) peuvent inclure dans leur composition une ou plusieurs autres silicones aminées dont la structure est différente des formules (D) ou (E).

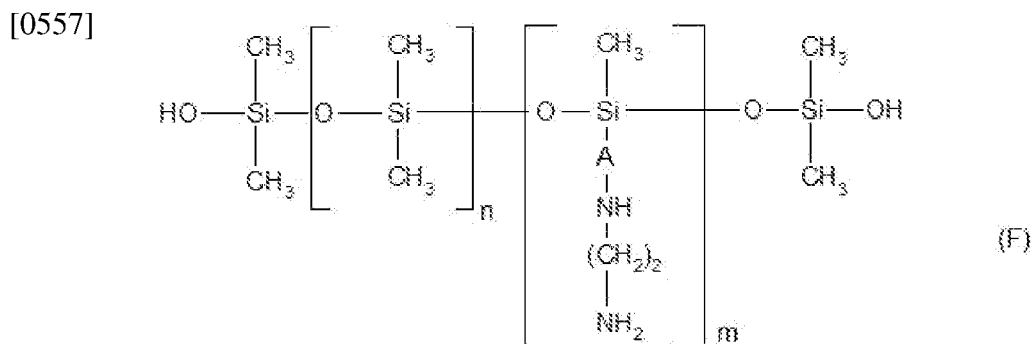
[0553] Un produit contenant des silicones aminées de structure (D) est proposé par la société WACKER sous la dénomination BELSIL® ADM 652.

[0554] Un produit contenant des silicones aminées de structure (E) est proposé par WACKER sous la dénomination Fluid WR 1300® ou encore sous la dénomination Belsil ADM Log 1.

[0555] Lorsque ces silicones aminées sont mises en œuvre, une forme de réalisation particu-

lièrement intéressante est leur utilisation sous forme d'émulsion huile dans eau. L'émulsion huile dans eau peut comprendre un ou plusieurs tensioactifs. Les tensioactifs peuvent être de toute nature mais de préférence cationique et/ou non ionique. La taille moyenne en nombre des particules de silicone dans l'émulsion va généralement de 3 nm à 500 nanomètres. De préférence, notamment comme silicones aminées de formule (E), on utilise des microémulsions dont la taille moyenne des particules va de 5 nm à 60 nanomètres (bornes incluses) et plus particulièrement de 10 nm à 50 nanomètres (bornes incluses). Ainsi, on peut utiliser selon l'invention les microémulsions de silicone aminée de formule (E) proposées sous les dénominations FINISH CT 96 E® ou SLM 28020® par la société WACKER.

[0556] Selon un quatrième mode de réalisation, les silicones aminées correspondant à la formule (B) sont choisies parmi les silicones de formule suivante (F) :



[0558] dans laquelle :

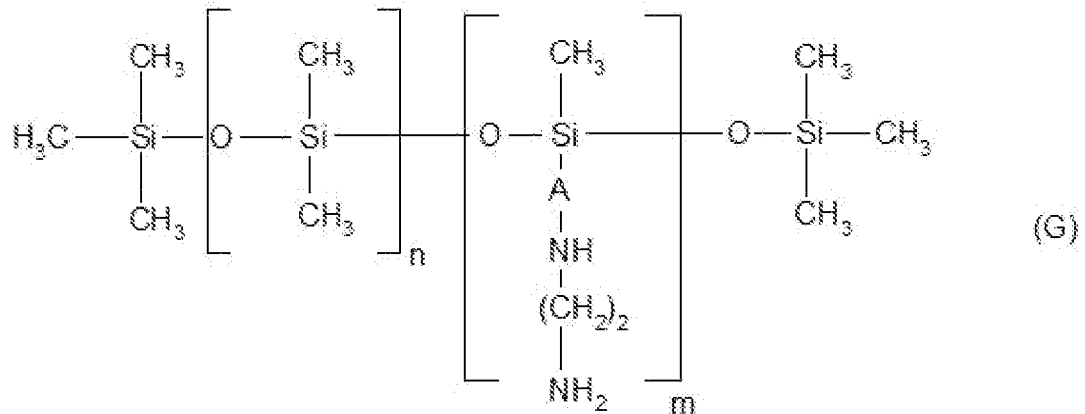
- m et n sont des nombres tels que la somme (n + m) varie de 1 à 2000 et en particulier de 50 à 150, n pouvant désigner un nombre de 0 à 1999 et notamment de 49 à 149 et m pouvant désigner un nombre de 1 à 2000, et notamment de 1 à 10;
- A désigne un radical alkylène linéaire ou ramifié ayant de 4 à 8 atomes de carbone et de préférence 4 atomes de carbone. Ce radical est de préférence linéaire.

[0559] La masse moléculaire moyenne en poids (Mw) de ces silicones aminées va de préférence de 2000 à 1000000 et encore plus particulièrement de 3500 à 200000.

[0560] Une autre silicone répondant à la formule (B) est par exemple la XIAMETER MEM 8299 EMULSION de DOW CORNING (Nom INCI amodimethicone et trideceth-6 et cetrimonium chloride).

[0561] Selon un cinquième mode de réalisation, les silicones aminées correspondant à la formule (B) sont choisies parmi les silicones de formule suivante (G) :

[0562]



[0563] dans laquelle :

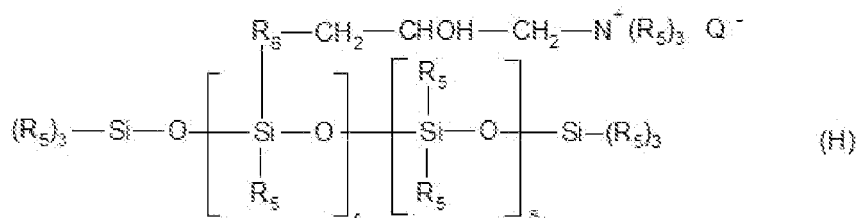
- m et n sont des nombres tels que la somme (n + m) varie de 1 à 2000 et en particulier de 50 à 150, n pouvant désigner un nombre de 0 à 1 999 et notamment de 49 à 149 et m pouvant désigner un nombre de 1 à 2000, et notamment de 1 à 10 ;
- A désigne un radical alkylène linéaire ou ramifié ayant de 4 à 8 atomes de carbone et de préférence 4 atomes de carbone. Ce radical est de préférence ramifié.

[0564] La masse moléculaire moyenne en poids (Mw) de ces silicones aminées va de préférence de 500 à 1000000 et encore plus particulièrement de 1000 à 200.000.

[0565] Une silicone répondant à cette formule est par exemple la DC2-8566 Amino Fluid de DOW CORNING.

[0566] c) les silicones aminées répondant à la formule (H) :

[0567]



[0568] dans laquelle :

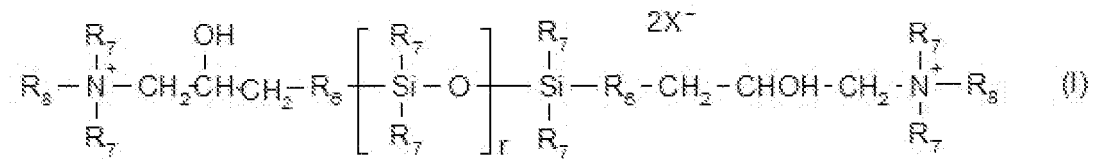
- R₅ représente un radical hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 18 atomes de carbone, et en particulier un radical alkyle en C₁-C₁₈, ou alcényle en C₂-C₁₈, par exemple méthyle ;
- R₆ représente un radical hydrocarboné divalent, notamment un radical alkylène en C₁-C₁₈ ou un radical alkylèneoxy divalent en C₁-C₁₈, par exemple en C₁-C₈ relié au Si par une liaison SiC ;
- Q- est un anion tel qu'un ion halogénure, notamment chlorure ou un sel d'acide organique, notamment acétate;
- r représente une valeur statistique moyenne allant de 2 à 20, en particulier de 2 à 8 ;
- s représente une valeur statistique moyenne allant de 20 à 200, en particulier de 20 à

50.

[0569] De telles silicones aminées sont notamment décrites dans le brevet US 4 185 087.

[0570] - d) les silicones à ammonium quaternaire de formule (I) :

[0571]



[0572] dans laquelle :

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

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

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

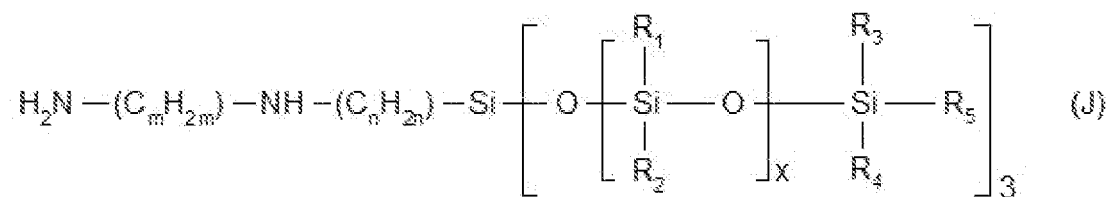
- X- est un anion tel qu'un ion halogénure, notamment chlorure ou un sel d'acide organique, notamment acétate ;

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

[0573] Ces silicones sont par exemple décrites dans la demande EP-A-0530974.

[0574] e) les silicones aminées de formule (J) :

[0575]



[0576] dans laquelle :

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

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

- n est un entier variant de 1 à 5,

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

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

[0577] f) les silicones aminées polyoxyalkylénées multibloc, de type (AB)_n, A étant un bloc

polysiloxane et B étant un bloc polyoxyalkyléné comportant au moins un groupement amine.

[0578] Lesdites silicones sont de préférence constituées d'unités répétitives de formules générales suivantes :

[0579] $[-(\text{SiMe}_2\text{O})_x\text{SiMe}_2 - \text{R} - \text{N}(\text{R}'') - \text{R}' - \text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_a(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_b - \text{R}' - \text{N}(\text{H}) - \text{R} -]$

[0580] ou bien

[0581] $[-(\text{SiMe}_2\text{O})_x\text{SiMe}_2 - \text{R} - \text{N}(\text{R}'') - \text{R}' - \text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_a(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_b -]$

[0582] dans lesquelles :

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

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

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

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

- R, identiques ou différents, représentent un radical divalent hydrocarboné en C_2 - C_{12} , linéaire ou ramifié, comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes tels que l'oxygène; de préférence, R désigne un radical éthylène, un radical propylène linéaire ou ramifié, un radical butylène linéaire ou ramifié, ou un radical $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$ -; préférentiellement R désigne un radical $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$ -;

- R', identiques ou différents, représentent un radical divalent hydrocarboné en C_2 - C_{12} , linéaire ou ramifié, comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes tels que l'oxygène; de préférence, R' désigne un radical éthylène, un radical propylène linéaire ou ramifié, un radical butylène linéaire ou ramifié, ou un radical $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$ -; préférentiellement R' désigne $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$.

[0583] Les blocs siloxane représentent de préférence 50 et 95% en moles du poids total de la silicone, plus particulièrement de 70 à 85% en moles.

[0584] Le taux d'amine est de préférence compris entre 0,02 et 0,5 meq/g de copolymère dans une solution à 30% dans le dipropylèneglycol, plus particulièrement entre 0,05 et 0,2.

[0585] La masse moléculaire moyenne en poids (Mw) de la silicone est de préférence comprise entre 5000 et 1000000, plus particulièrement entre 10000 et 200000.

[0586] On peut notamment citer les silicones commercialisées sous les dénominations Silsoft A-843 ou Silsoft A+ par Momentive.

[0587] g) et leurs mélanges.

[0588] De façon préférée, les silicones aminées de formule (B) sont choisies parmi les silicones aminées répondant à la formule (E).

[0589] De préférence, la composition de coloration capillaire comprend au moins une

silicone aminée de dénomination INCI amodimethicone, de préférence introduite sous forme d'émulsion ou de microémulsion avec des tensioactifs.

- [0590] De préférence, la composition de coloration capillaire comprend au moins une silicone aminée de dénomination INCI amodimethicone en émulsion ou microémulsion avec des tensioactifs de dénomination INCI trideceth-5 et trideceth-10.
- [0591] La ou (les) silicone(s) peuvent être présente(s) en une quantité totale variant de 0,01% à 20% en poids, de préférence de 0,05 à 15% en poids, plus préférentiellement de 0,1 à 10% en poids, plus préférentiellement encore de 0,5 à 5% en poids par rapport au poids total de la composition de coloration capillaire.
- [0592] La ou (les) silicone(s) aminées(s) peuvent être présente(s) en une quantité totale variant de 0,01% à 20%, de préférence de 0,05 à 15%, plus préférentiellement de 0,1 à 10%, plus préférentiellement encore de 0,5 à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition de coloration capillaire.

Polymères associatifs

- [0593] La composition de coloration capillaire employée dans le cadre du procédé selon l'invention peut comprendre en outre au moins un polymère associatif différent des agents épaississants anioniques non carboxyliques précédemment décrits.
- [0594] Il est rappelé que les « polymères associatifs » sont des polymères capables, dans un milieu aqueux, de s'associer réversiblement entre eux ou avec d'autres molécules.
- [0595] Leur structure chimique comprend plus particulièrement au moins une zone hydrophile et au moins une zone hydrophobe.
- [0596] Par « *groupement hydrophobe* », on entend un radical ou polymère à chaîne hydrocarbonée, saturée ou non, linéaire ou ramifiée, comprenant au moins 10 atomes de carbone, de préférence de 10 à 30 atomes de carbone, en particulier de 12 à 30 atomes de carbone et plus préférentiellement de 18 à 30 atomes de carbone.
- [0597] Préférentiellement, le groupement hydrocarboné provient d'un composé monofonctionnel. A titre d'exemple, le groupement hydrophobe peut être issu d'un alcool gras tel que l'alcool stéarylique, l'alcool dodécylique, l'alcool décylrique. Il peut également désigner un polymère hydrocarboné tel que par exemple le polybutadiène.
- [0598] Les polymères associatifs peuvent être de nature non-ionique, anionique, cationique ou amphotère.
- [0599] De préférence, le ou les polymères associatifs sont choisis parmi les polymères associatifs anioniques.
- [0600] Parmi les polymères associatifs de type anionique, on peut citer :
- [0601] - (a) ceux comportant au moins un motif hydrophile, et au moins un motif éther d'allyle à chaîne grasse, plus particulièrement ceux dont le motif hydrophile est constitué par un monomère anionique insaturé éthylénique, plus particulièrement encore par un acide carboxylique vinylique et tout particulièrement par un acide

acrylique ou un acide méthacrylique ou les mélanges de ceux-ci.

- [0602] Parmi ces polymères associatifs anioniques, on préfère particulièrement selon l'invention, les polymères formés à partir de 20 à 60% en poids d'acide acrylique et/ou d'acide méthacrylique, de 5 à 60% en poids de (méth)acrylates d'alkyles inférieurs, de 2 à 50% en poids d'éther d'allyl à chaîne grasse, et de 0 à 1% en poids d'un agent réticulant qui est un monomère insaturé polyéthylénique copolymérisable bien connu, comme le phtalate de diallyle, le (méth)acrylate d'allyle, le divinylbenzène, le diméthacrylate de (poly)éthylèneglycol, et le méthylène-bis-acrylamide.
- [0603] Parmi ces derniers, on préfère tout particulièrement les terpolymères réticulés d'acide méthacrylique, d'acrylate d'éthyle, de polyéthylèneglycol (10 OE) éther d'alcool stéarylique (Steareth 10), notamment ceux vendus par la société CIBA sous les dénominations SALCARE SC80® et SALCARE SC90® qui sont des émulsions aqueuses à 30% d'un terpolymère réticulé d'acide méthacrylique, d'acrylate d'éthyle et de steareth-10-allyl éther (40/50/10).
- [0604] - (b) ceux comportant i) au moins un motif hydrophile de type acide carboxylique insaturé oléfinique, et ii) au moins un motif hydrophobe de type ester d'alkyl (C10-C30) d'acide carboxylique insaturé.
- [0605] Des esters d'alkyles (C₁₀-C₃₀) d'acides carboxyliques insaturés utiles à l'invention comprennent par exemple, l'acrylate de lauryle, l'acrylate de stéaryle, l'acrylate de décyle, l'acrylate d'isodécyle, l'acrylate de dodécyle, et les méthacrylates correspondants, le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de stéaryle, le méthacrylate de décyle, le méthacrylate d'isodécyle, et le méthacrylate de dodécyle.
- [0606] Des polymères anioniques de ce type sont par exemple décrits et préparés, selon les brevets US-3 915 921 et 4 509 949.
- [0607] Parmi ce type de polymères associatifs anioniques, on utilisera plus particulièrement ceux constitués de 95 à 60% en poids d'acide acrylique (motif hydrophile), 4 à 40% en poids d'acrylate d'alkyles en C₁₀-C₃₀ (motif hydrophobe), et 0 à 6% en poids de monomère polymérisable réticulant, ou bien ceux constitués de 98 à 96% en poids d'acide acrylique (motif hydrophile), 1 à 4% en poids d'acrylate d'alkyles en C₁₀-C₃₀ (motif hydrophobe), et 0,1 à 0,6% en poids de monomère polymérisable réticulant tel que ceux décrits précédemment.
- [0608] Parmi lesdits polymères ci-dessus, on préfère tout particulièrement selon la présente invention, les produits vendus par la société GOODRICH sous les dénominations commerciales PEMULEN TR1®, PEMULEN TR2®, CARBOPOL 1382®, et encore plus préférentiellement le PEMULEN TR1®, et le produit vendu par la société S.E.P.P.I.C. sous la dénomination COATEX SX®.
- [0609] On peut également citer le terpolymère acide acrylique/méthacrylate de lauryle/vinylpyrrolidone commercialisé sous l'appellation Acrylidone LM par la Société ISP.

- [0610] - (c) les terpolymères d'anhydride maléique/ α -oléfine en C_{30} - C_{38} / maléate d'alkyle tel que le produit (copolymère anhydride maléique/ α -oléfine en C_{30} - C_{38} /maléate d'isopropyle) vendu sous le nom PERFORMA V 1608® par la société NEWPHASE TECHNOLOGIES.
- [0611] - (d) les terpolymères acryliques comprenant :
- [0612] i) environ 20 à 70% en poids d'un acide carboxylique à insaturation α,β -monoéthylénique [A],
- [0613] ii) environ 20 à 80% en poids d'un monomère à insaturation α,β -monoéthylénique non-tensio-actif différent de [A],
- [0614] iii) environ 0,5 à 60% en poids d'un mono-uréthane non-ionique qui est le produit de réaction d'un tensio-actif monohydrique avec un monoisocyanate à insaturation mono-éthylénique,
- [0615] tels que ceux décrits dans la demande de brevet EP-A-0173109 et plus particulièrement celui décrit dans l'exemple 3, à savoir, un terpolymère acide méthacrylique / acrylate de méthyle/diméthyl métaisopropényle benzyl isocyanate d'alcool béhényle éthoxylé (40 OE) en dispersion aqueuse à 25%.
- [0616] - (e) les copolymères comportant parmi leurs monomères un acide carboxylique à insaturation α,β -monoéthylénique et un ester d'acide carboxylique à insaturation α,β -monoéthylénique et d'un alcool gras oxyalkyléné.
- [0617] Préférentiellement ces composés comprennent également comme monomère un ester d'acide carboxylique à insaturation α,β -monoéthylénique et d'alcool en C_1 - C_4 .
- [0618] A titre d'exemple de ce type de composé on peut citer l'ACULYN 22® vendu par la société ROHM et HAAS, qui est un terpolymère acide méthacrylique/acrylate d'éthyle/méthacrylate de stéaryle oxyalkyléné ainsi que l'ACULYN 88 également vendu par la société ROHM et HAAS.
- [0619] Avantageusement, le ou les polymères associatifs différents des agents épaississants anioniques non carboxyliques sont choisis parmi les polymères associatifs acryliques, plus préférentiellement les polymères associatifs acryliques carboxyliques.
- [0620] De manière particulièrement préférée, le ou les polymères associatifs différents des agents épaississants anioniques non carboxyliques sont choisis parmi les copolymères comportant parmi leurs monomères un acide carboxylique à insaturation α,β -monoéthylénique et un ester d'acide carboxylique à insaturation α,β -monoéthylénique et d'un alcool gras oxyalkyléné.
- [0621] Avantageusement, la quantité totale du ou des polymères associatifs va de 0,05 à 15% en poids, de préférence de 0,05 à 10% en poids, plus préférentiellement de 0,1 à 5% en poids, et encore plus préférentiellement de 0,1 à 1% en poids par rapport au poids total de la composition de coloration capillaire.
- [0622] **Composé ayant au moins un groupement acide carboxylique**

[0636] - R₁ représente un radical bivalent d'un composé dihydroxylé ;

- [0637] - R_2 représente un radical d'un polyisocyanate aliphatique ou cycloaliphatique ;
- [0638] - R_3 représente un radical d'un diol à bas poids moléculaire, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes ioniques ;
- [0639] - n représente un entier allant de 1 à 5, et
- [0640] - m est supérieur à 1 ;
- [0641] - au moins un extenseur de chaîne selon la formule (B) suivante :
- [0642] $H_2N-R_4-NH_2$ (B),
- [0643] dans laquelle R_4 représente un radical alkylène ou d'oxyde d'alkylène qui n'est pas substitué par un ou plusieurs groupes ioniques ou potentiellement ioniques ; et
- [0644] - au moins un extenseur de chaîne selon la formule (C) suivante
- [0645] $H_2N-R_5-NH_2$ (C),
- [0646] dans laquelle R_5 représente un radical alkylène substitué par un ou plusieurs groupes ioniques ou potentiellement ioniques.
- [0647] Parmi les composés dihydroxylés utilisables selon la présente invention, on peut notamment citer les composés ayant deux groupes hydroxy et un poids moléculaire en nombre d'environ 700 à environ 16 000, et de préférence d'environ 750 à environ 5000. A titre d'exemple de composés dihydroxylés ayant un haut poids moléculaire, on peut citer les polyesters de polyol, les polyéthers de polyol, les polycarbonates polyhydroxylés, les polyacétates polyhydroxylés, les polyacrylates polyhydroxylés, les polyesters d'amide polyhydroxylés, les polyalkadiènes polyhydroxylés, les polythioéthers polyhydroxylés et leurs mélanges. De préférence, les composés hydroxylés sont choisis parmi les polyesters de polyol, les polyéthers de polyol, les polycarbonates polyhydroxylés et leurs mélanges.
- [0648] Les polyisocyanates utilisables selon la présente invention sont notamment choisis parmi les diisocyanates organiques ayant un poids moléculaire d'environ 112 à 1000, et de préférence d'environ 140 à 400.
- [0649] De préférence, les polyisocyanates sont choisis parmi les diisocyanates et plus particulièrement parmi ceux représentés par la formule générale $R_2(NCO)_2$, dans laquelle R_2 représente un groupe hydrocarboné aliphatique divalent ayant de 4 à 18 atomes de carbone, un groupe hydrocarboné cycloaliphatique divalent ayant de 5 à 15 atomes de carbone, un groupe hydrocarboné araliphatique divalent ayant de 7 à 15 atomes de carbone ou un groupe hydrocarboné aromatique divalent ayant 6 à 15 atomes de carbone.
- [0650] De préférence, R_2 représente un diisocyanate organique. A titre d'exemple de diisocyanates organiques, on peut notamment choisir le diisocyanate de tétraméthylène, le diisocyanate de 1,6-hexaméthylène, le diisocyanate de dodécaméthylène, le 1,3-diisocyanatocyclohexane, le 1,4-diisocyanatocyclohexane, l'isocyanate de 3-isocyanatométhyle-3,5,5-triméthylcyclohexane (diisocyanate d'isophorone ou IPDI),

le bis-(4-isocyanatocyclohexyl)-méthane, le 1,3-bis(isocyanatométhyl)-cyclohexane, le 1,4-bis(isocyanatométhyl)-cyclohexane, le bis-(4-isocyanato-3-méthyl-cyclohexyl)-méthane, les isomères du diisocyanate de toluène (TDI) tels que le 2,4-diisocyanate de toluène, le 2,6-diisocyanate de toluène et leurs mélanges, le diisocyanate de toluène hydrogéné, le 4,4'-diisocyanate diphényl méthane et les mélanges avec ses isomères 2,4-diisocyanate de diphénylméthane et éventuellement 2,2'-diisocyanate de diphénylméthane, diisocyanate-1,5 de naphthalène, et leurs mélanges.

- [0651] De préférence, les diisocyanates sont des diisocyanates aliphatiques et cycloaliphatiques, et sont plus préférentiellement choisis parmi le diisocyanate de 1,6-hexaméthylène, l'isocyanate de 3-isocyanatométhyle-3,5,5-triméthylcyclohexane et leurs mélanges.
- [0652] Par « *diol à bas poids moléculaire* », on entend, selon la présente invention, un diol ayant un poids moléculaire d'environ 62 à 700, et de préférence de 62 à 200. Ces diols peuvent comprendre des groupes aliphatiques, alicycliques ou aromatiques. De préférence, ils ne comprennent que des groupes aliphatiques.
- [0653] De préférence, R_3 représente un diol à bas poids moléculaire, ayant plus de 20 atomes de carbones, plus préférentiellement choisi parmi l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le propane 1,2-diol, le propane 1,3-diol, le butane 1,4-diol, le butylène 1,3-glycol, le néopentyl glycol, le buthyl-éthyl-propane diol, le cyclohexane diol, le 1,4-cyclohexane diméthanol, l'hexane 1,6-diol, le bisphénol A (2,2-bis(4-hydroxyphényle)propane), le bisphénol A hydrogéné (2,2-bis(4-hydroxycyclohexyle)propane), et leurs mélanges.
- [0654] Les diols à bas poids moléculaire peuvent éventuellement comprendre des groupes ioniques ou potentiellement ioniques. Des exemples de diols à bas poids moléculaire contenant des groupes ioniques ou potentiellement ioniques sont notamment décrits dans le brevet US 3 412 054. De tels composés sont de préférence choisis parmi l'acide diméthylol butanoïque, l'acide diméthylol propionique, les diols de polycaprolactone contenant un groupe carboxyle et leurs mélanges.
- [0655] Si des diols de poids moléculaire inférieur contenant des groupes ioniques ou potentiellement ioniques sont utilisés, ils sont de préférence utilisés en une quantité telle que moins de 0,30 méq de COOH par gramme de polyuréthane dans la dispersion de polyuréthane sont présents.
- [0656] Le prépolymère est allongé à l'aide de deux familles d'extendeurs de chaîne. La première famille d'extendeurs de chaîne correspond aux composés de formule générale (B).
- [0657] Les extendeurs de chaîne de formule (B) sont de préférence choisis parmi les alkylènes diamines, telles que l'hydrazine, l'éthylènediamine, la propylènediamine, la

1,4-butylènediamine, la pipérazine ; les diamines d'oxyde d'alkylène, telles que la 3-{2-[2-(3-aminopropoxy)éthoxy]-éthoxy}propylamine (également appelée dipropylamine diéthylèneglycol ou DPA-DEG disponible chez Tomah Products, Milton, Wis.), la 2-méthyl-1,5-pentanediamine (Dytec A de DuPont), l'hexane diamine, l'isophorone diamine, la 4,4-méthylènedi- (cyclohexylamine), les éther-amines de la série DPA disponibles chez Tomah Products, Milton, Wis., tel que le dipropylamine propylèneglycol, le dipropylamine dipropylèneglycol, le dipropylamine tripropylèneglycol, le dipropylamine poly(propylène glycol), le dipropylamine éthylèneglycol, le dipropylamine poly(éthylène glycol), le dipropylamine 1,3-propane diol, le dipropylamine 2-méthyl-1,3-propane diol, le dipropylamine 1,4-butane diol, le dipropylamine 1,3-butane diol, le dipropylamine 1,6-hexane diol et le dipropylamine cyclohexane-1,4-diméthanol ; et leurs mélanges.

- [0658] La deuxième famille d'extendeurs de chaîne correspond aux composés de formule générale (C). De tels composés ont de préférence un groupe ionique ou potentiellement ionique et deux groupes pouvant réagir avec les groupes isocyanates. De tels composés peuvent éventuellement comprendre deux groupes réactifs avec les groupes isocyanates et un groupe ionique ou capable de former un groupe ionique.
- [0659] Le groupe ionique ou potentiellement ionique peut de préférence être choisi parmi les groupes ammonium ternaire ou quaternaire ou les groupes convertibles en de tels groupes, un groupe carboxyle, un groupe carboxylate, un groupe acide sulfonique et un groupe sulfonate. La conversion, au moins partielle, des groupes convertibles en sel de groupes ammonium ternaire ou quaternaire peut avoir lieu avant ou pendant le mélange avec de l'eau.
- [0660] Les extendeurs de chaîne de formule (C) sont de préférence choisis parmi les diaminosulfonates, comme par exemple le sel de sodium de l'acide N-(2-aminoéthyl)-2-aminoéthane sulfonique (AAS), le sel de sodium de l'acide N-(2-aminoéthyl)-2-aminopropionique, et leurs mélanges.
- [0661] Le polyuréthane utilisable selon la présente invention peut éventuellement comprendre en outre des composés qui sont respectivement situés aux extrémités des chaînes et terminent lesdites chaînes (termateurs de chaîne). De tels composés sont notamment décrits dans les brevets U.S. 7 445 770 et/ou U.S. 7 452 770.
- [0662] De préférence, la dispersion aqueuse de particules de polyuréthane a une viscosité inférieure à 2000 mPa.s à 23°C, plus préférentiellement inférieure à 1500, et mieux encore inférieure à 1000. De manière encore plus préférée, la dispersion aqueuse de polyuréthane a une température de transition vitreuse inférieure à 0°C.
- [0663] De manière également préférée, la dispersion aqueuse de polyuréthane a une teneur en polyuréthane (ou matière active, ou matière sèche) sur la base du poids de la dispersion de 20 à 60% en poids, plus préférentiellement de 25 à 55% en poids et

mieux encore de 30 à 50% en poids. On entend par là que la teneur en polyuréthane (matière sèche) de la dispersion aqueuse est de préférence de 20% à 60% en poids, plus préférentiellement de 25% à 55% en poids et mieux encore de 30% à 50% en poids, par rapport au poids total de la dispersion.

- [0664] De manière également préférée, la dispersion aqueuse de particules de polyuréthane a une température de transition vitreuse (Tg) égale ou inférieure à -25°C, de préférence inférieure à -35°C, et plus préférentiellement inférieure à -40°C.
- [0665] Les particules de polyuréthane peuvent avoir un diamètre moyen allant jusqu'à environ 1000 nm, par exemple d'environ 50 nm à environ 800 nm, mieux d'environ 100 nm à environ 500 nm. Ces tailles de particules peuvent être mesurées avec un granulomètre laser (par exemple Brookhaven BI90).
- [0666] A titre d'exemple non limitatif de dispersions aqueuses de polyuréthane, on peut citer celles vendues sous la dénomination Baycusan® par Bayer telles que, par exemple, Baycusan® C1000 (nom INCI: polyuréthane-34), Baycusan® C1001 (nom INCI: polyuréthane-34), Baycusan® C1003 (nom INCI: polyuréthane-32), Baycusan® C1004 (nom INCI: polyuréthane-35) et Baycusan® C1008 (nom INCI: polyuréthane-48).
- [0667] On pourra aussi citer les dispersions aqueuses de polyuréthane de l'acide isophtalique / copolymère d'acide adipique / hexylèneglycol / néopentylglycol / diméthylol Acide / isophorone-diisocyanate (nom INCI: Polyurethane-1, tel que Luviset® PUR, BASF), le polyuréthane de polycarbonate, de polyuréthane et de polyuréthane aliphatique de polyester aliphatique (tels que la série NEOREZ®, DSM, tel que NEOREZ® R989, NEOREZ® et R-2202).
- [0668] Selon un mode de réalisation préféré, la dispersion aqueuse de particules de polyuréthane peut être choisie parmi les dispersions aqueuses de particules de composés ayant pour nom INCI polyuréthane-35 ou les composés ayant pour nom INCI polyuréthane-34.
- [0669] De préférence, le ou les composés, différents des polymères associatifs, ayant au moins un groupement acide carboxylique, sont sous forme de dispersions aqueuses de particules de polymères acryliques, plus préférentiellement sous forme de dispersions aqueuses de particules de polymères acryliques filmogènes.
- [0670] Par « *polymère* », on entend au sens de l'invention un composé correspondant à la répétition d'un ou plusieurs motifs (ces motifs étant issus de composés appelés monomères). Ce ou ces motifs sont répétés au moins deux fois et de préférence au moins 3 fois.
- [0671] Par « *polymère filmogène* », on entend un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un film macroscopiquement continu sur un support, notamment sur les matières kératiniques, et de préférence un film cohésif.
- [0672] 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.

- [0673] 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.
- [0674] 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 C_1 à C_{30} , de préférence en C_1 à C_{20} , mieux en C_1 à C_{10} , des (méth)acrylates d'aryle, en particulier d'aryle en C_6 à C_{10} , des (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, en particulier d'hydroxyalkyle en C_2 à C_6 .
- [0675] 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.
- [0676] 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.
- [0677] Parmi les (méth)acrylates d'aryle, on peut citer l'acrylate de benzyle et l'acrylate de phényle.
- [0678] Les esters de l'acide (méth)acrylique particulièrement préférés sont les (méth)acrylates d'alkyle, de préférence 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 .
- [0679] 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.
- [0680] 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 C_2 à C_{12} . 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.
- [0681] 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.
- [0682] De préférence, le ou les polymères acryliques selon l'invention comprennent un ou plusieurs motifs issus des monomères suivants :
- [0683] a) acide (méth)acrylique; et
- [0684] 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 .
- [0685] De préférence, la dispersion aqueuse de particules de polymères acryliques ne

comprend pas de tensioactif.

- [0686] On entend par le terme « *tensioactif* » tout agent capable de modifier la tension superficielle entre deux surfaces.
- [0687] 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.
- [0688] 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.
- [0689] A titre de monomère additionnel, on citera par exemple les monomères styréniques, en particulier le styrène et l'alpha-méthylstyrène, et de préférence le styrène.
- [0690] 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 C₁ à C₂₀, de préférence en C₁ à C₁₀.
- [0691] Le monomère (méth)acrylate d'alkyle en C₁ à C₁₀ 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.
- [0692] 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.
- [0693] De préférence, la composition de coloration capillaire comprend au moins une dispersion aqueuse de particules de polymères acryliques.
- [0694] Plus préférentiellement, la composition de coloration capillaire comprend au moins une dispersion aqueuse de particules de polymères acryliques comprenant un ou plusieurs motifs issus des monomères suivants :
- [0695] a) acide (méth)acrylique; et
- [0696] 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.
- [0697] De préférence, la dispersion aqueuse de particules de polymère acrylique a une

teneur en polymère acrylique (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.

- [0698] La quantité totale du ou des composés, différents du ou des polymères associatifs, ayant au moins un groupement acide carboxylique va de préférence de 0,1 à 35% en poids, plus préférentiellement de 0,5 à 30% en poids, mieux encore de 1 à 25% en poids, et encore plus préférentiellement de 3 à 25% en poids par rapport au poids total de la composition de coloration capillaire.
- [0699] La quantité totale de la ou des dispersion(s) aqueuse(s) de particules de polymère(s), différents du ou des polymères associatifs tels que précédemment décrits, choisi(s) parmi les polyuréthanes, les polymères acryliques, et leurs mélanges, va de préférence de 0,1 à 35% en poids, plus préférentiellement de 0,5 à 30% en poids, mieux encore de 1 à 25% en poids, et encore plus préférentiellement de 3 à 25% en poids par rapport au poids total de la composition de coloration capillaire.
- [0700] Selon un mode de réalisation particulier, la quantité totale de la ou des dispersion(s) aqueuse(s) de particules de polymère(s) acrylique(s) différents du ou des polymères associatifs tels que précédemment décrits, va de préférence de 0,1 à 35% en poids, plus préférentiellement de 0,5 à 30% en poids, mieux encore de 1 à 25% en poids, et encore plus préférentiellement de 3 à 25% en poids par rapport au poids total de la composition de coloration capillaire.

Solvants organiques

- [0701] La composition de coloration capillaire employée dans le cadre du procédé selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs solvants organiques.
- [0702] A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C₁-C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; les polyols et éthers de polyols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, et leurs mélanges.
- [0703] De préférence, la composition de coloration capillaire comprend un ou plusieurs solvants organiques choisis parmi les alcanols inférieurs en C₁-C₄, plus préférentiellement l'éthanol.
- [0704] Les solvants organiques peuvent être présents en une quantité totale comprise inclusivement entre 0,01 et 60 % en poids environ par rapport au poids total de la composition de coloration capillaire, de préférence entre 0,05 et 50 % en poids et plus préférentiellement compris inclusivement entre 0,1% et 45 % en poids par rapport au poids total de la composition de coloration capillaire.
- [0705] La composition de coloration capillaire employée dans le cadre du procédé selon l'invention est de préférence aqueuse. La teneur en eau peut aller de 20 à 99% en

poids, de préférence de 50 à 98 % en poids, plus préférentiellement de 60 à 95 % en poids par rapport au poids total de la composition de coloration capillaire.

Additifs

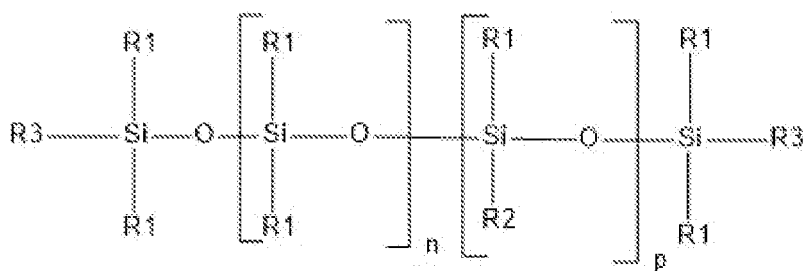
- [0706] La composition de coloration capillaire employée dans le cadre du procédé selon l'invention peut contenir tout adjuvant ou additif habituellement utilisé.
- [0707] Parmi les additifs susceptibles d'être contenus dans la composition de coloration capillaire, on peut citer les agents réducteurs, les adoucissants, les agents anti-mousse, les agents hydratants, les filtres UV, les peptisants, les solubilisants, des parfums, les tensio-actifs anioniques, cationiques, non ioniques ou amphotères, les protéines, les vitamines, les conservateurs, les huiles, les cires et leurs mélanges.
- [0708] La composition de coloration capillaire 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.
- [0709] 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.

Application optionnelle d'une composition D

- [0710] Le procédé selon l'invention peut comprendre en outre une étape d'application sur les fibres kératiniques d'une composition D comprenant au moins un composé siliconé comprenant au moins un groupement carboxylique, l'application de ladite composition D se déroulant avant l'application de la composition pour retirer la couleur.
- [0711] On entend par « groupement carboxylique » un groupement fonctionnel COOH ou COO⁻, le contre-ion du groupement COO⁻ pouvant être choisi parmi les métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux, les ammoniums quaternaires.
- [0712] Les silicones susceptibles d'être utilisées peuvent être solubles ou insolubles dans la composition D ; elles peuvent se présenter sous forme d'huile, de cire, de résine ou de gomme ; les huiles et les gommes de silicone sont préférées.
- [0713] Les silicones sont notamment décrites en détail dans l'ouvrage de Walter NOLL "Chemistry and Technology of Silicones" (1968), Academie Press.
- [0714] De préférence, le ou les composés siliconés comprenant au moins un groupement carboxylique sont choisis parmi les organosiloxanes de formule (XXVII) suivante :

[0715]

(XXVII)



[0716] dans laquelle :

- **R1** représentent indépendamment un groupe alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone ; un groupement hydroxy ; un groupe alcoxy ayant de 1 à 20 atomes de carbone ou un groupe aryle ayant de 6 à 12 atomes de carbone;
- **R2** représente indépendamment un groupe R4-COOM avec R4 représentant un groupe alkylène linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 4 à 16 atomes de carbone, éventuellement interrompu par au moins un hétéroatome choisi parmi l'atome de soufre, l'atome d'azote, l'atome d'oxygène et leurs mélanges, et M représentant un atome d'hydrogène ; un métal alcalin ou alcalino-terreux ou un ammonium quaternaire NR'₃, avec R' identiques ou différents, représentant H ou alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ; un radical pyrrolidone comprenant un groupement carboxylique COOH ou un groupe Ra-(ORb)_x-COOM avec Ra représentant un groupe alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 4 atomes de carbone, Rb représentant un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, x étant un nombre entier allant de 1 à 200; et M représentant un atome d'hydrogène, un métal alcalin ou alcalino-terreux ou un ammonium quaternaire NR'₃, avec R' identiques ou différents, représentant H ou un alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ;
- **R3** représentent indépendamment un groupe alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone ; un groupement hydroxy ; un groupe R4-COOM avec **R4** représentant un groupe alkylène linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 4 à 16 atomes de carbone, éventuellement interrompu par au moins un hétéroatome choisi parmi l'atome de soufre, l'atome d'azote, l'atome d'oxygène et leurs mélanges, et M représentant un atome d'hydrogène ; un métal alcalin ou alcalino-terreux ou un ammonium quaternaire NR'₃, avec R' identiques ou différents, représentant H ou alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ; un groupe alcoxy ayant de 1 à 20 atomes de carbone ; un groupe aryle ayant de 6 à 12 atomes de carbone ou un groupe Ra-(ORb)_x-COOM avec **Ra** représentant un groupe alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 4 atomes de carbone, **Rb** représentant un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, x étant un nombre entier allant de 1 à 200; et M représentant un atome d'hydrogène, un

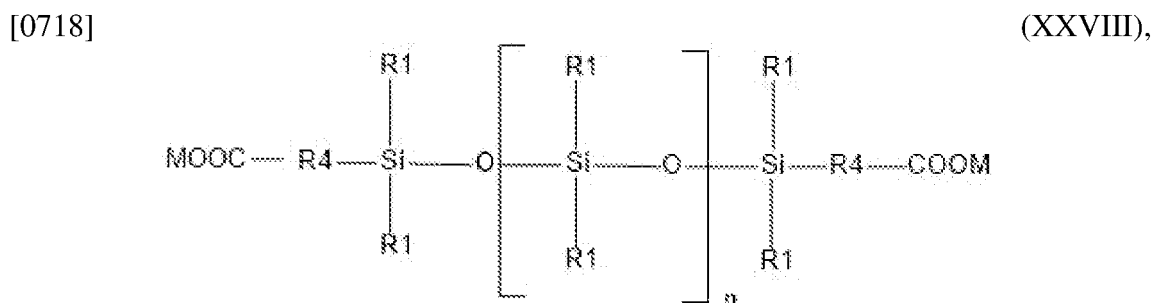
métal alcalin ou alcalino-terreux ou un ammonium quaternaire NR'_3 , avec $\mathbf{R}'$ identiques ou différents, représentant H ou un alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ;

- $\mathbf{n}$ désigne un nombre entier allant de 1 à 1000 ;

- $\mathbf{p}$ désigné un nombre entier allant de 0 à 1000 ;

étant entendu qu'au moins un des radicaux $\mathbf{R}_2$ et/ou $\mathbf{R}_3$ comprend un groupement carboxylique COOH ou COOM avec $\mathbf{M}$ représentant un métal alcalin ou alcalino-terreux ou un ammonium quaternaire NR'_3 , avec $\mathbf{R}'$ identiques ou différents, représentant H ou un alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

[0717] Notamment, le ou les composés siliconés comprenant au moins un groupement carboxylique peuvent être choisis parmi les organosiloxanes de formule (XXVIII) suivante :



[0719] dans laquelle :

- $\mathbf{R}_1$ représente indépendamment un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone encore mieux de 1 à 6 atomes de carbone ; préférentiellement méthyle ;

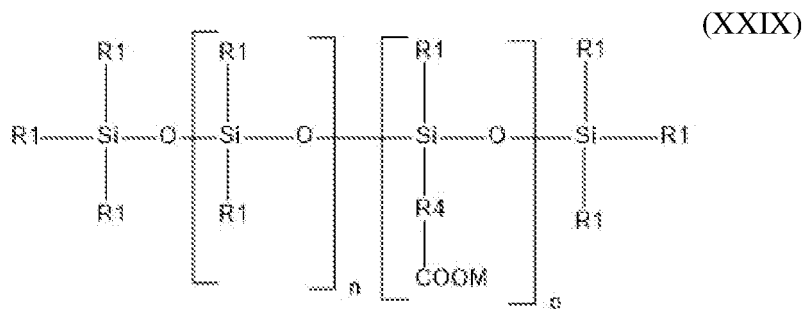
- $\mathbf{R}_4$ représente indépendamment un groupe alkylène linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 4 à 16 atomes de carbone, éventuellement interrompu par au moins un hétéroatome choisi parmi l'atome de soufre, l'atome d'azote, l'atome d'oxygène et leurs mélanges ; ou bien un groupe divalent $\text{R}_a\text{---}(\text{OR}_b)_x\text{---}$ avec $\mathbf{R}_a$ représentant un groupe alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 4 atomes de carbone, $\mathbf{R}_b$ représentant un groupe alkylène ayant de 1 à 4 atomes de carbone, et $\mathbf{x}$ étant un nombre entier allant de 1 à 200 ;

- $\mathbf{M}$ représente indépendamment un atome d'hydrogène, un métal alcalin ou alcalino-terreux ou un ammonium quaternaire NR'_3 , avec $\mathbf{R}'$ identiques ou différents, représentant H ou un alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ;

- $\mathbf{n}$ désigne un nombre entier allant de 1 à 1000 ;

[0720] - les organosiloxanes de formule (XXIX) suivante :

[0721]



[0722] dans laquelle :

- **R1** représente indépendamment un groupe alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, plus préférentiellement un méthyle ;

- **R4** représente un groupe alkylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 4 à 16 atomes de carbone, éventuellement interrompu par au moins un hétéroatome choisi parmi l'atome de soufre, l'atome d'azote, l'atome d'oxygène et leurs mélanges ; ou bien un groupe divalent $R_a-(OR_b)_x$ avec **R_a** représentant un groupe alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 4 atomes de carbone, **R_b** représentant un groupe alkylène ayant de 1 à 4 atomes de carbone, et **x** étant un nombre entier allant de 1 à 200 ;

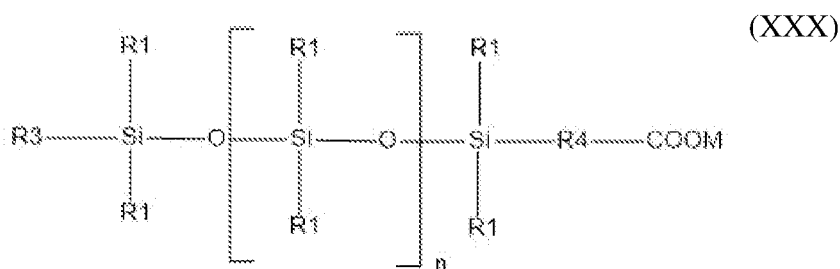
- **M** représente un atome d'hydrogène ; un métal alcalin ou alcalino-terreux ou un ammonium quaternaire NR'_3 , avec **R'** identiques ou différents, représentant H ou un alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ;

- **p** désigne un entier allant de 1 à 1000 ;

- **n** désigne un entier allant de 1 à 1000 ;

[0723] - les organosiloxanes de formule (XXX) suivante :

[0724]



[0725] dans laquelle :

- **R1** représente indépendamment un groupe alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone, encore mieux de 1 à 6 atomes de carbone ; préférentiellement méthyle ;

- **R4** représente un groupe alkylène linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 4 à 16 atomes de carbone, éventuellement interrompu par au moins un hétéroatome choisi parmi l'atome de soufre, l'atome d'azote, l'atome

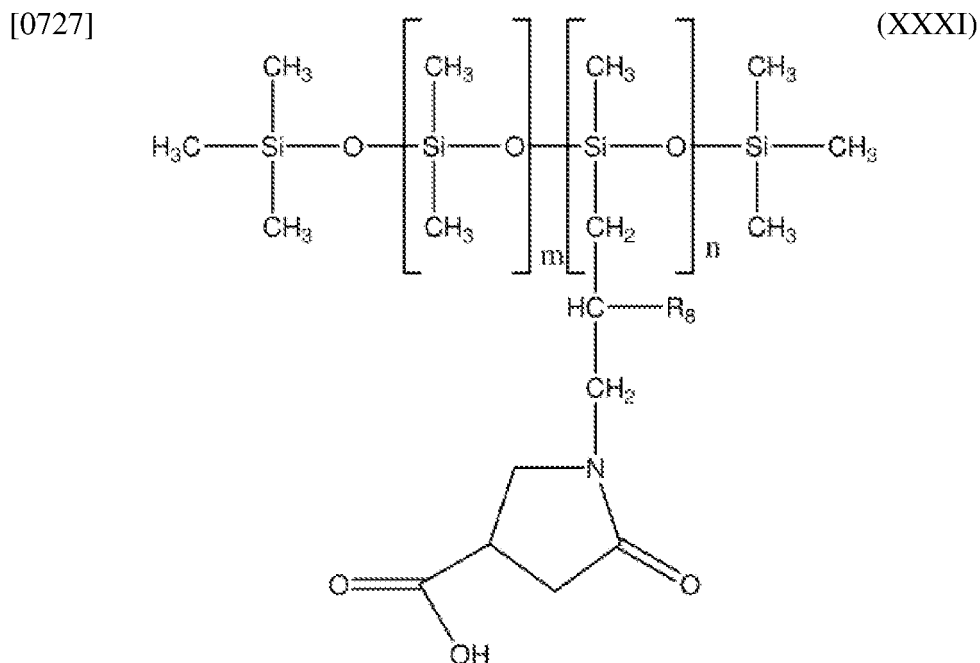
d'oxygène et leurs mélanges ; ou bien un groupe divalent $R_a-(OR_b)_x$ avec R_a représentant un groupe alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 4 atomes de carbone, R_b représentant un groupe alkylène ayant de 1 à 4 atomes de carbone, et x étant un nombre entier allant de 1 à 200 ;

- **R3** représente un groupe alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone; un groupe alcoxy ayant de 1 à 20 atomes de carbone ou un groupe aryle ayant de 6 à 12 atomes de carbone ;

- **M** représente indépendamment un atome d'hydrogène, un métal alcalin ou alcalino-terreux ou un ammonium quaternaire NR'_3 , avec R' identiques ou différents, représentant H ou un alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ;

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

[0726] - les organosiloxanes de formule (XXXI) suivante :



[0728] dans laquelle :

- **R8** représente un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence un méthyl ;

- **m** désigne un nombre entier allant de 1 à 1000 ;

- **n** désigné un nombre entier allant de 1 à 1000.

[0729] -et leurs mélanges.

[0730] Parmi les organosiloxanes de formule (XXVIII), on peut citer les polydiméthylsiloxane (PDMS) à fonction terminale carboxy tels que les composés vendus par la société Momentive sous la dénomination commerciale SILFORM INX (nom INCI : Bis-Carboxydecyl dimethicone).

[0731] Parmi les organosiloxanes de formule (XXIX), on peut citer les polydiméthylsiloxane (PDMS) à fonction pendante carboxy tels que les composés vendus par la société Shin

Etsu sous la dénomination commerciale X-22-3701E.

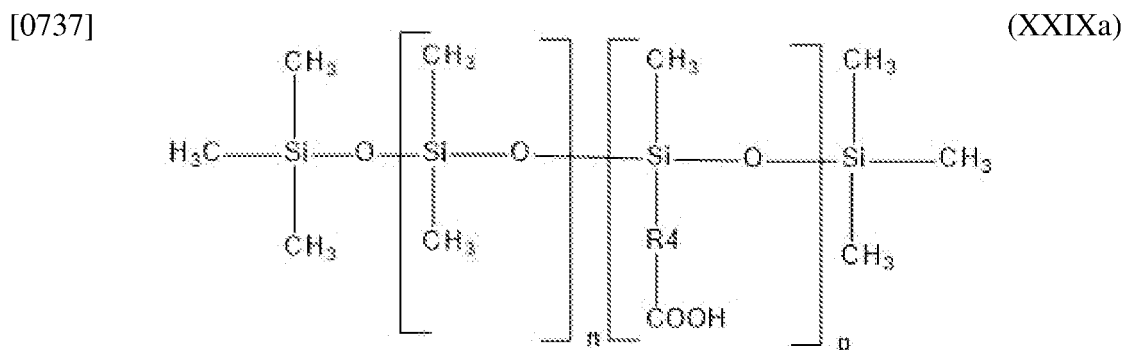
[0732] Parmi les organosiloxanes de formule (XXX), on peut citer les polydiméthylsiloxane (PDMS) à fonction terminale carboxy tels que les composés vendus par la société Shin Etsu sous la dénomination commerciale X-22-3710.

[0733] Parmi les organosiloxanes de formule (XXXI), on peut citer les composés vendus par la société Grant Industries sous la dénomination commerciale Grandsil SiW-PCA-10 (nom INCI : Diméthicone (and) PCA Dimethicone (and) Butylène Glycol (and) Decyl Glucoside).

[0734] Les composés siliconés comprenant un groupement carboxylique peuvent par exemple correspondre aux composés décrits dans la demande de brevet EP186507 au nom de Chisso Corporation introduit ici par référence.

[0735] De préférence, le ou les composés siliconés comprenant au moins un groupement carboxylique sont choisis parmi les organopolysiloxane de formule (XXVIII), les organopolysiloxane de formule (XXIX) et leurs mélanges.

[0736] Plus préférentiellement, le ou les composés siliconés comprenant au moins un groupement carboxylique sont choisis parmi les organopolysiloxane de formule (XXIXa) suivante :



[0738] dans laquelle :

- **R4** représente un groupe alkylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 4 à 16 atomes de carbone, éventuellement interrompu par au moins un hétéroatome choisi parmi l'atome de soufre, l'atome d'azote, l'atome d'oxygène et leurs mélanges, voire de 8 à 12 atomes de carbone ;
- **p** désigne un entier allant de 1 à 1000 ;
- **n** désigne un entier allant de 1 à 1000.

[0739] La quantité totale du ou des composés siliconés comprenant au moins un groupement carboxylique, présents dans la composition D, va de préférence de 0,01 à 20% en poids, plus préférentiellement de 0,1 à 15% en poids, et mieux encore de 0,5 à 10% en poids, par rapport au poids total de la composition D.

Huiles

- [0740] La composition D peut comprendre une ou plusieurs huile(s).
- [0741] De préférence, la composition D comprend une ou plusieurs huile(s). Plus préférentiellement la composition D comprend une ou plusieurs huile(s) choisie(s) parmi les alcanes.
- [0742] Par « *huile* », on entend un corps gras liquide à température ambiante (25 °C) et à pression atmosphérique (760 mm Hg ou 1,013 105 Pa).
- [0743] L'huile peut être volatile ou non volatile.
- [0744] Par « *huile volatile* », on entend une huile susceptible de s'évaporer au contact de la peau en moins d'une heure, à température ambiante et pression atmosphérique. L'huile volatile est une huile cosmétique volatile, liquide à température ambiante. Plus précisément, une huile volatile présente une vitesse d'évaporation comprise entre 0.01 et 200 mg/cm²/min, bornes incluses (voir protocole pour mesurer la vitesse d'évaporation indiquée dans le texte ci-dessous).
- [0745] Par « *huile non volatile* », on entend une huile restant sur la peau ou la fibre kératinique à température ambiante et pression atmosphérique. Plus précisément, une huile non volatile présente une vitesse d'évaporation strictement inférieure à 0.01 mg/cm²/min (voir protocole pour mesurer la vitesse d'évaporation indiquée dans le texte ci-dessous).
- [0746] De préférence, la composition comprend une ou plusieurs huile(s) choisie(s) parmi les alcanes en C₆-C₁₆ et/ou leurs mélanges.
- [0747] En ce qui concerne les alcanes en C₆-C₁₆, ces derniers peuvent être linéaires, ramifiés, éventuellement cycliques.
- [0748] On peut citer notamment les alcanes ramifiés en C₈-C₁₆ comme les iso-alcanes (appelées aussi isoparaffines) en C₈-C₁₆, l'isododécane, l'isodécane, l'isohexadécane et par exemple les huiles vendues sous les noms commerciaux d'Isopars ou de Permetyls, et leurs mélanges.
- [0749] On peut citer également les alcanes linéaires, de préférence d'origine végétale, comprenant de 7 à 15 atomes de carbone, en particulier de 9 à 14 atomes de carbone, et plus particulièrement de 11 à 13 atomes de carbone.
- [0750] A titre d'exemple d'alcane linéaire convenant à l'invention, on peut citer le n-heptane (C7), le n-octane (C8), le n-nonane (C9), le n-décane (C10), le n-undécane (C11), le n-dodécane (C12), le n-tridécane (C13), le n-tétradécane (C14), le n-pentadécane (C15), et leurs mélanges, et en particulier le mélange de n-undécane (C11) et de n-tridécane (C13) décrit à l'exemple 1 de la demande WO2008/155059 de la Société Cognis.
- [0751] On peut également citer le n-dodécane (C12) et le n-tétradécane (C14) vendus par Sasol respectivement sous les références PARAFOL 12-97 et PARAFOL 14-97, ainsi que leurs mélanges.
- [0752] A titre d'exemple d'alcanes convenant à l'invention, on peut mentionner les alcanes

décrits dans les demandes de brevets WO 2007/068371 et WO2008/155059. Ces alcanes sont obtenus à partir d'alcools gras, eux-mêmes obtenus à partir d'huile de coprah ou de palme.

- [0753] Selon un mode de réalisation particulier, la composition comprend de l'isododécane. Un tel composé est par exemple l'isododécane vendu sous la référence ISO-DODECANE par INEOS.
- [0754] De préférence, la composition D comprend une ou plusieurs huile(s) choisie(s) parmi les alcanes en C₈-C₁₆, plus préférentiellement parmi l'isododécane, l'isohexadécane, le tétradécane et/ou leurs mélanges.
- [0755] Plus préférentiellement, la composition D comprend de l'isododécane.
- [0756] La composition D peut comprendre une ou plusieurs huiles présentes en une quantité totale comprise entre 30% et 99% en poids, de préférence entre 50% et 99% en poids, mieux entre 70% et 99% en poids par rapport au poids total de la composition D.
- [0757] La composition D peut comprendre au moins au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges tels que décrits précédemment.

Composition pour retirer la couleur

- [0758] Comme indiqué précédemment, le procédé pour retirer la couleur des fibres kératiniques capillaires, en particulier des cheveux, comprend l'application d'au moins une composition pour retirer la couleur desdites fibres kératiniques capillaires préalablement colorées à l'aide d'au moins une composition de coloration capillaire telle que définie ci-avant, ladite composition pour retirer la couleur comprenant au moins un tensioactif, de préférence un tensioactif cationique, et au moins un polyol.

Tensioactif

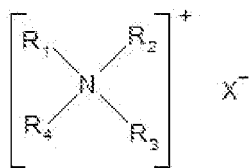
- [0759] Comme indiqué ci-avant, la composition pour retirer la couleur employée dans le cadre du procédé selon l'invention comprend au moins un tensioactif.
- [0760] De préférence, le tensioactif est un tensioactif cationique.
- [0761] On entend par « tensioactif cationique », au sens de la présente invention, un tensioactif chargé positivement lorsqu'il est contenu dans la composition pour retirer la couleur. Ce tensioactif peut porter une ou plusieurs charges permanentes positives ou contenir une ou plusieurs fonctions cationisables au sein de la composition selon l'invention.
- [0762] Le ou les tensioactifs cationiques peuvent être choisis parmi les amines grasses primaires, secondaires ou tertiaires, éventuellement polyoxyalkylénées, ou leurs sels, les sels d'ammonium quaternaire, et leurs mélanges. Le ou les tensioactifs cationiques sont de préférence choisis parmi les sels d'ammonium quaternaire.
- [0763] Les amines grasses comprennent en général au moins une chaîne hydrocarbonée en C

$8-C_{30}$.

[0764] Avantageusement, le ou les le ou les tensioactif(s) cationique(s) sont choisis parmi :

[0765] - ceux répondant à la formule (XXXII) suivante :

[0766] (XXXII),



[0767] dans laquelle :

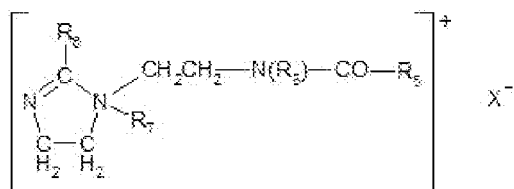
[0768] - les groupes R_1 à R_4 , qui peuvent être identiques ou différents, représentent un groupe aliphatique, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 30 atomes de carbone, ou un groupe aromatique tel que aryle ou alkylaryle, au moins un des groupes R_1 à R_4 désignant un radical aliphatique, linéaire ou ramifié, comportant de 8 à 30 atomes de carbones, de préférence de 12 à 24 atomes de carbone,

- X^- est un anion choisi dans le groupe des halogénures, phosphates, acétates, lactates, alkyl(C_1 - C_4)sulfates, alkyl(C_1 - C_4)- ou alkyl(C_1 - C_4)aryl-sulfonates ;

[0769] Parmi les sels d'ammonium quaternaire de formule (XXXII), on préfère d'une part, les sels de tétraalkylammonium comme, par exemple, les sels de dialkyldiméthylammonium ou d'alkyltriméthylammonium dans lesquels le groupe alkyle comporte environ de 12 à 22 atomes de carbone, en particulier les sels de bényltriméthylammonium, de distéaryldiméthylammonium, de cétyltriméthylammonium, de benzyl-diméthylstéarylammonium ou encore, d'autre part, les sels de palmitylamidopropyltriméthylammonium, de stéaramidopropyltriméthylammonium, les sels de stéaramidopropyl-diméthylcétéarylammonium, ou les sels de stéaramidopropyl-diméthyl-(myristylacétate)-ammonium commercialisé sous la dénomination CERAPHYL® 70 par la société VAN DYK. On préfère en particulier utiliser les sels de chlorure de ses composés.

- les sels d'ammonium quaternaire de l'imidazoline, comme par exemple ceux de formule (XXXIII) suivante :

[0770] (XXXIII),



[0771] dans laquelle :

[0772] - R_5 représente un groupe alcényle ou alkyle comportant de 8 à 30 atomes de carbone, par exemple dérivés des acides gras du suif,

- R_6 représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1 - C_4 ou un groupe

alcényle ou alkyle comportant de 8 à 30 atomes de carbone,

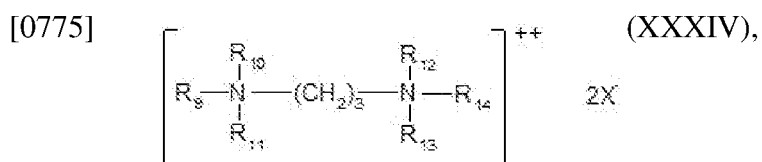
- R_7 représente un groupe alkyle en C_1 - C_4 ,

- R_8 représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1 - C_4 ,

- X est un anion choisi dans le groupe des halogénures, phosphates, acétates, lactates, alkylsulfates, alkyl- ou alkylaryl-sulfonates dont les groupements alkyl et aryl comprennent de préférence respectivement de 1 à 20 atomes de carbone et de 6 à 30 atomes de carbone ;

[0773] De préférence, R_5 et R_6 désignent un mélange de groupes alcényle ou alkyle comportant de 12 à 21 atomes de carbone, par exemple dérivés des acides gras du suif, R_7 désigne un groupe méthyle, R_8 désigne un atome d'hydrogène. Un tel produit est par exemple commercialisé sous la dénomination REWOQUAT® W 75 par la société REWO ;

[0774] - les sels de di ou de triammonium quaternaire en particulier de formule (XXXIV) :



[0776] dans laquelle :

[0777] - R_9 désigne un radical alkyle comportant environ de 16 à 30 atomes de carbone éventuellement hydroxylé et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène,

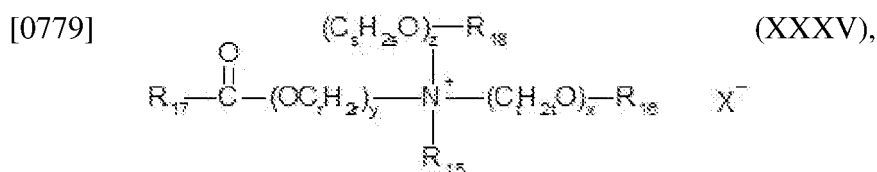
- R_{10} est choisi parmi l'hydrogène ou un radical alkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone ou un groupe $(R_{9a})(R_{10a})(R_{11a})N-(CH_2)_3$,

- R_{9a} , R_{10a} , R_{11a} , R_{11} , R_{12} , R_{13} et R_{14} , identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène ou un radical alkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone,

- X est un anion choisi dans le groupe des halogénures, acétates, phosphates, nitrates alkyl(C_1 - C_4)sulfates, alkyl(C_1 - C_4)sulfonates et alkyl(C_1 - C_4)aryl-sulfonates, en particulier méthylsulfate et éthylsulfate ;

[0778] De tels composés sont par exemple le Finquat CT-P proposé par la société FINETEX (Quaternium 89), le Finquat CT proposé par la société FINETEX (Quaternium 75) ;

- les sels d'ammonium quaternaire contenant au moins une fonction ester, tels que ceux de formule (XXXV) suivante :



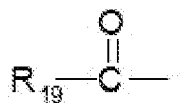
[0780] dans laquelle :

- R_{15} est choisi parmi les groupes alkyles en C_1 - C_6 et les groupes hydroxyalkyles ou

dihydroxyalkyles en C₁-C₆ ;

- R₁₆ est choisi parmi :

▸ le groupe

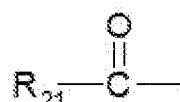


▸ les groupes R₂₀ qui sont des groupes hydrocarbonés en C₁-C₂₂, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés,

▸ l'atome d'hydrogène,

- R₁₈ est choisi parmi :

▸ le groupe



▸ les groupes R₂₂ qui sont des groupes hydrocarbonés en C₁-C₆, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés,

▸ l'atome d'hydrogène,

- R₁₇, R₁₉ et R₂₁, identiques ou différents, sont choisis parmi les groupes hydrocarbonés en C₇-C₂₁, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ;

- r, s et t, identiques ou différents, sont des entiers valant de 2 à 6 ;

- y est un entier valant de 1 à 10 ;

- x et z, identiques ou différents, sont des entiers valant de 0 à 10 ;

- X⁻ est un anion simple ou complexe, organique ou inorganique ;

[0781] sous réserve que la somme x + y + z vaut de 1 à 15, que lorsque x vaut 0 alors R₁₆ désigne R₂₀ et que lorsque z vaut 0 alors R₁₈ désigne R₂₂.

[0782] Les groupes alkyles R₁₅ peuvent être linéaires ou ramifiés et plus particulièrement linéaires.

[0783] De préférence, R₁₅ désigne un groupe méthyle, éthyle, hydroxyéthyle ou dihydroxypropyle, et plus particulièrement un groupe méthyle ou éthyle.

[0784] Avantageusement, la somme x + y + z vaut de 1 à 10.

[0785] Lorsque R₁₆ est un groupe R₂₀ hydrocarboné, il peut être long et avoir de 12 à 22 atomes de carbone, ou court et avoir de 1 à 3 atomes de carbone.

[0786] Lorsque R₁₈ est un groupe R₂₂ hydrocarboné, il a de préférence 1 à 3 atomes de carbone.

[0787] Avantageusement, R₁₇, R₁₉ et R₂₁, identiques ou différents, sont choisis parmi les groupes hydrocarbonés en C₁₁-C₂₁, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et plus particulièrement parmi les groupes alkyle et alcényle en C₁₁-C₂₁, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés.

[0788] De préférence, x et z, identiques ou différents, valent 0 ou 1.

[0789] Avantageusement, y est égal à 1.

[0790] De préférence, r, s et t, identiques ou différents, valent 2 ou 3, et encore plus particulièrement sont égaux à 2.

[0791] L'anion X⁻ est de préférence un halogénure (chlorure, bromure ou iodure) ou un alkylsulfate plus particulièrement méthylsulfate. On peut cependant utiliser le méthanesulfonate, le phosphate, le nitrate, le tosylate, un anion dérivé d'acide organique tel que l'acétate ou le lactate ou tout autre anion compatible avec l'ammonium à fonction ester.

[0792] L'anion X⁻ est encore plus particulièrement le chlorure ou le méthylsulfate.

[0793] On peut utiliser plus particulièrement dans la composition selon l'invention, les sels d'ammonium de formule (XXXV) dans laquelle :

R₁₅ désigne un groupe méthyle ou éthyle,

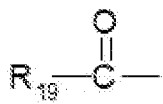
x et y sont égaux à 1 ;

z est égal à 0 ou 1 ;

r, s et t sont égaux à 2 ;

R₁₆ est choisi parmi :

- le groupe

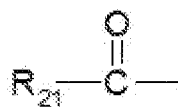


- les groupes méthyle, éthyle ou hydrocarbonés en C₁₄-C₂₂,

- l'atome d'hydrogène ;

R₁₈ est choisi parmi :

- le groupe



- l'atome d'hydrogène ;

R₁₇, R₁₉ et R₂₁, identiques ou différents, sont choisis parmi les groupes hydrocarbonés en C₁₃-C₁₇, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et de préférence parmi les groupes alkyles et alcényles en C₁₃-C₁₇, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés.

[0794] Avantagemment, les groupes hydrocarbonés sont linéaires.

[0795] On peut citer par exemple les composés de formule (XXXV) tels que les sels (chlorure ou méthylsulfate notamment) de diacyloxyéthyl-diméthylammonium, de diacyloxyéthyl-hydroxyéthyl-méthylammonium, de monoacyloxyéthyl-dihydroxyéthyl-méthylammonium, de triacyloxyéthyl-méthylammonium, de monoacyloxyéthyl-hydroxyéthyl-diméthylammonium et leurs mélanges. Les groupes acyles ont de préférence 14 à 18 atomes de carbone et proviennent plus particulièrement d'une huile végétale comme l'huile de palme ou de tournesol. Lorsque le composé contient plusieurs groupes acyles, ces derniers peuvent être identiques ou différents.

[0796] Ces produits sont obtenus, par exemple, par estérification directe de la triéthanolamine, de la triisopropanolamine, d'alkyldiéthanolamine ou

d'alkyldiisopropanolamine éventuellement oxyalkylénées sur des acides gras en C₁₀-C₃₀ ou sur des mélanges d'acides gras en C₁₀-C₃₀ d'origine végétale ou animale, ou par transestérification de leurs esters méthyliques. Cette estérification est suivie d'une quaternisation à l'aide d'un agent d'alkylation tel qu'un halogénure d'alkyle (méthyle ou éthyle de préférence), un sulfate de dialkyle (méthyle ou éthyle de préférence), le méthanesulfonate de méthyle, le para-toluènesulfonate de méthyle, la chlorhydrique du glycol ou du glycérol.

- [0797] De tels composés sont par exemple commercialisés sous les dénominations DEHYQUART® par la société HENKEL, STEPANQUAT® par la société STEPAN, NOXAMIUM® par la société CECA, REWOQUAT® WE 18 par la société REWO-WITCO.
- [0798] La composition selon l'invention peut contenir par exemple un mélange de sels de mono-, di- et triester d'ammonium quaternaire avec une majorité en poids de sels de diester.
- [0799] On peut aussi utiliser les sels d'ammonium contenant au moins une fonction ester décrits dans les brevets US-A-4874554 et US-A-4137180.
- [0800] On peut utiliser le chlorure de béhénoylhydroxypropyltriméthylammonium proposé par KAO sous la dénomination Quatarmin BTC 131.
- [0801] De préférence les sels d'ammonium contenant au moins une fonction ester contiennent deux fonctions esters.
- [0802] Parmi les sels d'ammonium quaternaire contenant au moins une fonction ester utilisables, on préfère utiliser les sels de dipalmitoyléthylhydroxyéthylméthylammonium.
- [0803] Le ou les tensioactifs cationiques sont choisis de préférence parmi ceux de formule (XXXII) et ceux de formule (XXXV), et encore plus préférentiellement parmi ceux de formule (XXXII).
- [0804] De manière tout particulièrement préférée, le ou les tensioactifs cationiques sont choisis parmi ceux de formule (XXXII), plus préférentiellement parmi les sels de béhényltriméthylammonium, les sels de cétyltriméthylammonium, et leur mélange, et plus préférentiellement encore parmi le chlorure de behényltriméthylammonium, le chlorure de cétyltriméthylammonium, et leur mélange.
- [0805] De préférence, le ou les tensioactifs, de préférence les tensioactifs cationiques, sont présents en une teneur totale allant de 0,05 à 15% en poids, de préférence de 0,1 à 10% en poids, et plus préférentiellement de 0,5 à 5% en poids, mieux encore de 0,75 à 3% en poids, par rapport au poids total de la composition pour retirer la couleur.
- [0806] Dans un mode de réalisation particulièrement avantageux, le ou les tensioactifs, de préférence les tensioactifs cationiques, sont présents en une teneur totale supérieure ou égale à 0,5% en poids, de préférence allant de 0,5 à 5 % en poids, mieux encore de 0,75 à 3% en poids, par rapport au poids total de la composition pour retirer la couleur.

Polyol

- [0807] Comme indiqué précédemment, la composition pour retirer la couleur employée dans le cadre du procédé selon l'invention comprend au moins un polyol.
- [0808] Par « polyol » au sens de la présente invention, on entend un composé organique constitué d'une chaîne hydrocarbonée éventuellement interrompue par un ou plusieurs atomes d'oxygène et porteuse d'au moins deux groupements hydroxyles libres (-OH) portés par des atomes de carbone différents, ce composé pouvant être cyclique ou acyclique, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé.
- [0809] Plus particulièrement, le ou les polyols comprennent de 2 à 30 groupements hydroxy, plus préférentiellement de 2 à 10 groupements hydroxy, plus préférentiellement encore de 2 à 3 groupements hydroxy.
- [0810] De préférence, la composition pour retirer la couleur comprend un ou plusieurs polyols choisis parmi la diglycérine, la glycérine, le propylène glycol, le propane-1,3-diol, le 1,3-butylène glycol, le pentane-1,2-diol, l'octane-1,2-diol, le dipropylène glycol, l'hexylène glycol, l'éthylène glycol, les polyéthylène glycols, le sorbitol, les sucres comme le glucose et leurs mélanges, de préférence parmi le propylène glycol.
- [0811] Avantageusement, le ou les polyols sont présents en une teneur totale d'au moins 35% en poids, de préférence allant de 35 à 95 % en poids, plus préférentiellement de 35 à 85% en poids, plus préférentiellement encore de 35 à 70% en poids, par rapport au poids total de la composition pour retirer la couleur.

Carbonate d'alkyle ou d'alkylène

- [0812] La composition pour retirer la couleur employée dans le cadre du procédé selon l'invention peut comprendre en outre au moins un carbonate d'alkyle ou d'alkylène.
- [0813] Par carbonate d'alkyle on entend un carbonate d'alkyle ou de dialkyle.
- [0814] De préférence, le carbonate d'alkyle ou d'alkylène est un carbonate d'alkyle en C_1-C_{30} , de préférence en C_1-C_6 , ou d'alkylène en C_1-C_{30} , de préférence en C_1-C_6 , plus préférentiellement le carbonate d'alkyle ou d'alkylène est choisi parmi les carbonates d'alkylène, mieux parmi le carbonate de propylène, le carbonate de butylène, le carbonate de pentylène et leurs mélanges.
- [0815] De manière particulièrement préférée, le carbonate d'alkyle ou d'alkylène est choisi parmi le carbonate de propylène.
- [0816] Avantageusement, lorsqu'il(s) est(sont) présent(s), la teneur en carbonate d'alkyle ou d'alkylène va de 10 à 60% en poids, de préférence de 15 à 50% en poids par rapport au poids total de la composition pour retirer la couleur.

Ether de glycol

- [0817] La composition pour retirer la couleur employée dans le cadre du procédé selon l'invention peut comprendre en outre au moins un éther de glycol différent des polyols

précédemment décrits.

- [0818] De préférence, l'éther de glycol est choisi parmi ceux de formule $R_{11}(-O-CH(CH_3)-CH_2)_nOH$, dans laquelle R_{11} désigne un radical alkyle en C_1-C_{30} , de préférence en C_1-C_6 , plus préférentiellement en C_1-C_4 , et dans laquelle n vaut de 1 à 50, de préférence de 2 à 50, de préférence encore de 2 à 10, préférentiellement 2 à 5.
- [0819] Avantageusement, l'éther de glycol est de de formule $CH_3(-O-CH(CH_3)-CH_2)_nOH$, dans laquelle n vaut de 2 à 50, de préférence de 2 à 10, plus préférentiellement de 2 à 5.
- [0820] De manière particulièrement préférée, l'éther de glycol est choisi parmi l'éther méthylique du tripropylène glycol, l'éther éthylique du tripropylène glycol, l'éther propylique du tripropylène glycol, l'éther butylique du tripropylène glycol et leurs mélanges, de préférence l'éther méthylique du tripropylène glycol.
- [0821] La teneur totale en éther(s) de glycol, lorsqu'il(s) est (sont) présent(s), va de préférence de 5 à 30% en poids, de préférence de 5 à 15% en poids par rapport au poids total de la composition pour retirer la couleur.

Corps gras

- [0822] La composition pour retirer la couleur employée dans le cadre du procédé selon l'invention peut comprendre en outre au moins un corps gras.
- [0823] Lesdits corps gras peuvent être des corps gras liquides (ou huiles) et/ou des corps gras solides. On entend par corps gras liquide, un corps gras ayant un point de fusion inférieur ou égal à 25°C et à pression atmosphérique (1,013.10⁵ Pa). On entend par corps gras solide, un corps gras ayant un point de fusion supérieur à 25°C à pression atmosphérique (1,013.10⁵ Pa).
- [0824] Au sens de la présente invention, le point de fusion correspond à la température du pic le plus endothermique observé en analyse thermique (analyse calorimétrique différentielle ou DSC) telle que décrite dans la norme ISO 11357-3 ; 1999. Le point de fusion peut être mesuré à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (DSC), par exemple le calorimètre vendu sous la dénomination « MDSC 2920 » par la société TA Instruments. Dans la présente demande, tous les points de fusion sont déterminés à pression atmosphérique (1,013.10⁵ Pa).
- [0825] Par « corps gras », on entend, un composé organique insoluble dans l'eau à 25°C et à pression atmosphérique (1,013.10⁵ Pa) (solubilité inférieure à 5% en poids, et de préférence inférieure à 1% en poids, encore plus préférentiellement inférieure à 0,1% en poids). Ils présentent dans leur structure au moins une chaîne hydrocarbonée comportant au moins 6 atomes de carbone et/ou un enchaînement d'au moins deux groupements siloxane. En outre, les corps gras sont généralement solubles dans des solvants organiques dans les mêmes conditions de température et de pression, comme par exemple le chloroforme, le dichlorométhane, le tétrachlorure de carbone, l'éthanol,

le benzène, le toluène, le tétrahydrofurane (THF), l'huile de vaseline ou le décaméthylcyclopentasiloxane.

- [0826] Avantageusement, les corps gras utilisables dans la présente invention ne sont ni (poly)oxyalkylénés ni (poly)glycérolés.
- [0827] De préférence les corps gras utiles selon l'invention sont non siliconés.
- [0828] On entend par « corps gras non siliconé » un corps gras ne contenant pas de liaisons Si-O et par « corps gras siliconé » un corps gras contenant au moins une liaison Si-O.
- [0829] Plus particulièrement, le ou les corps gras liquides selon l'invention sont choisis parmi les hydrocarbures liquides en C₆ à C₁₆, les hydrocarbures liquides comprenant plus de 16 atomes de carbone, les huiles non siliconées d'origine animale, les huiles de type triglycéride d'origine végétale ou synthétique, les huiles fluorées, les alcools gras liquides, les esters liquides d'acide gras et/ou d'alcool gras différents des triglycérides, les huiles de silicone, et leurs mélanges.
- [0830] Il est rappelé que les alcools, esters et acides gras présentent plus particulièrement au moins un groupement hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, comprenant de 6 à 40, mieux de 8 à 30 atomes de carbone, éventuellement substitué, en particulier par un ou plusieurs groupements hydroxyle (en particulier 1 à 4). S'ils sont insaturés, ces composés peuvent comprendre une à trois double-liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non.
- [0831] En ce qui concerne, les hydrocarbures liquides en C₆ à C₁₆, ces derniers peuvent être linéaires, ramifiés, éventuellement cycliques, et de préférence sont choisis parmi les alcanes. A titre d'exemple, on peut citer l'hexane, le cyclohexane, l'undécane, le dodécane, l'isododécane, le tridécane, les isoparaffines comme l'isohexadécane, l'isodécane, et leurs mélanges.
- [0832] Les hydrocarbures liquides comprenant plus de 16 atomes de carbone peuvent être linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique, et sont choisis de préférence parmi les huiles de paraffine ou de vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que Parléam®, et leurs mélanges.
- [0833] A titre d'huiles hydrocarbonées d'origine animale, on peut citer le perhydrosqualène.
- [0834] Les huiles triglycérides d'origine végétale ou synthétique sont choisies de préférence parmi les triglycérides liquides d'acides gras comportant de 6 à 30 atomes de carbone comme les triglycérides des acides heptanoïque ou octanoïque ou encore, par exemple les huiles de tournesol, de maïs, de soja, de courge, de pépins de raisin, de sésame, de noisette, d'abricot, de macadamia, d'arara, de tournesol, de ricin, d'avocat, les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stearinerie Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol® 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel, l'huile de jojoba, l'huile de beurre de karité, et leurs mélanges.

- [0835] En ce qui concerne les huiles fluorées, celles-ci peuvent être choisies parmi le perfluorométhylcyclopentane et le perfluoro-1,3 diméthylcyclohexane, vendus sous les dénominations de « FLUTEC® PC1 » et « FLUTEC® PC3 » par la Société BNFL Fluorochemicals ; le perfluoro-1,2-diméthylcyclobutane ; les perfluoroalcanes tels que le dodécafluoropentane et le tétradécafluorohexane, vendus sous les dénominations de « PF 5050® » et « PF 5060® » par la Société 3M, ou encore le bromoperfluorooctyle vendu sous la dénomination « FORALKYL® » par la Société Atochem ; le nonafluoro-méthoxybutane et le nonafluoroéthoxyisobutane ; les dérivés de perfluoromorpholine, tels que la 4-trifluorométhyl perfluoromorpholine vendue sous la dénomination « PF 5052® » par la Société 3M.
- [0836] Par « alcool gras », on entend un alcool aliphatique à longue chaîne comprenant de 6 à 40 atomes de carbone, de préférence de 8 à 30 atomes de carbone et comprenant au moins un groupe hydroxyle OH. Ces alcools gras ne sont ni oxyalkylénés, ni glycérolés.
- [0837] Les alcools gras liquides pouvant convenir à la mise en œuvre de l'invention sont plus particulièrement choisis parmi les alcools saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés, de préférence insaturés ou ramifiés comportant de 6 à 40 atomes de carbone, de préférence de 8 à 30 atomes de carbone. On peut citer par exemple l'octyldodécanol, le 2-butyloctanol, le 2-hexyldécanol, le 2-undécylpentadécanol, l'alcool isostéarylique, l'alcool oléique, l'alcool linoléique, l'alcool ricinoléique, l'alcool undécylénique ou l'alcool linoléique, et leurs mélanges.
- [0838] En ce qui concerne les esters liquides d'acide gras et/ou d'alcools gras, différents des triglycérides mentionnés auparavant, on peut citer notamment les esters de mono ou polyacides aliphatiques saturés ou insaturés, linéaires en C_1 à C_{26} ou ramifiés en C_3 à C_{26} et de mono ou polyalcools aliphatiques saturés ou insaturés, linéaires en C_1 à C_{26} ou ramifiés en C_3 à C_{26} , le nombre total de carbone des esters étant supérieur ou égal à 6, plus avantageusement supérieur ou égal à 10.
- [0839] De préférence, pour les esters de monoalcools, l'un au moins de l'alcool ou de l'acide dont sont issus les esters de l'invention est ramifié.
- [0840] Parmi les monoesters, on peut citer le béhénate de dihydroabiétyle ; le béhénate d'octyldodécyle ; le béhénate d'isocétyle ; le lactate d'isostéaryle ; le lactate de lauryle ; le lactate de linoléyle ; le lactate d'oléyle ; l'octanoate d'isostéaryle ; l'octanoate d'isocétyle ; l'octanoate d'octyle ; l'oléate de décyle ; l'isostéarate d'isocétyle ; le laurate d'isocétyle ; le stéarate d'isocétyle ; l'octanoate d'isodécyle ; l'oléate d'isodécyle ; l'isononanoate d'isononyle ; le palmitate d'isostéaryle ; le ricinoléate de méthyle acétyle ; l'isononanoate d'octyle ; l'isononate de 2-éthylhexyle ; l'érucate d'octyldodécyle ; l'érucate d'oléyle ; les palmitates d'éthyle et d'isopropyle, tel que le palmitate d'éthyl-2-hexyle, le palmitate de 2-octyldécyle ; les myristates d'alkyles tels que le

myristate d'isopropyle; le stéarate d'isobutyle ; le laurate de 2-hexyldécyle, et leurs mélanges.

- [0841] De préférence parmi les monoesters de monoacides et de monoalcools, on utilisera les palmitates d'éthyle et d'isopropyle, les myristates d'alkyle tels que le myristate d'isopropyle ou d'éthyle, le stéarate d'isocétyle, l'isononanoate d'éthyl-2-hexyle, le néopentanoate d'isodécyle, le néopentanoate d'isostéaryle, et leurs mélanges.
- [0842] Toujours dans le cadre de cette variante, on peut également utiliser les esters d'acides di ou tricarboxyliques en C_4 à C_{22} et d'alcools en C_1 à C_{22} et les esters d'acides mono-, di-, ou tricarboxyliques et d'alcools di-, tri-, tétra- ou pentahydroxy en C_2 à C_{26} .
- [0843] On peut notamment citer : le sébacate de diéthyle ; le sébacate de diisopropyle ; l'adipate de diisopropyle ; l'adipate de di n-propyle ; l'adipate de dioctyle ; l'adipate de diisostéaryle ; le maléate de dioctyle ; l'undecylénate de glycéryle ; le stéarate d'octyldodécyl stéaroyl ; le monoricinoléate de pentaérythrityle ; le tétraisononanoate de pentaérythrityle ; le tétrapélargonate de pentaérythrityle ; le tétraisostéarate de pentaérythrityle ; le tétraoctanoate de pentaérythrityle ; le dicaprylate de propylène glycol ; le dicaprâte de propylène glycol, l'érucate de tridécyle ; le citrate de triisopropyle ; le citrate de triisostéaryle ; le trilactate de glycéryle ; le trioctanoate de glycéryle ; le citrate de trioctyldodécyle ; le citrate de trioléyle, le dioctanoate de propylène glycol ; le diheptanoate de néopentyl glycol ; le diisanonate de diéthylène glycol ; les distéarates de polyéthylène glycol, et leurs mélanges.
- [0844] La composition peut également comprendre, à titre d'ester gras, des esters et di-esters de sucres d'acides gras en C_6 à C_{30} , de préférence en C_{12} à C_{22} . Il est rappelé que l'on entend par « sucre », des composés hydrocarbonés oxygénés qui possèdent plusieurs fonctions alcool, avec ou sans fonction aldéhyde ou cétone, et qui comportent au moins 4 atomes de carbone. Ces sucres peuvent être des monosaccharides, des oligosaccharides ou des polysaccharides.
- [0845] Comme sucres convenables, on peut citer par exemple le sucrose (ou saccharose), le glucose, le galactose, le ribose, le fucose, le maltose, le fructose, le mannose, l'arabinose, le xylose, le lactose, et leurs dérivés notamment alkylés, tels que les dérivés méthylés comme le méthylglucose.
- [0846] Les esters de sucres et d'acides gras peuvent être choisis notamment dans le groupe comprenant les esters ou mélanges d'esters de sucres décrits auparavant et d'acides gras en C_6 à C_{30} , de préférence en C_{12} à C_{22} , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés. S'ils sont insaturés, ces composés peuvent comprendre une à trois double-liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non.
- [0847] Les esters selon cette variante peuvent être également choisis parmi les mono-, di-, tri- et tétra-esters, les polyesters et leurs mélanges.
- [0848] Ces esters peuvent être par exemple des oléate, laurate, palmitate, myristate,

béhénate, cocoate, stéarate, linoléate, linolénate, caprate, arachidonate, ou leurs mélanges comme notamment les esters mixtes oléo-palmitate, oléo-stéarate, palmito-stéarate.

- [0849] Plus particulièrement, on utilise les mono- et di- esters et notamment les mono- ou di- oléate, stéarate, béhénate, oléopalmitate, linoléate, linolénate, oléostéarate, de saccharose, de glucose ou de méthylglucose, et leurs mélanges.
- [0850] On peut citer à titre d'exemple le produit vendu sous la dénomination Glucate® DO par la société Amerchol, qui est un dioléate de méthylglucose.
- [0851] De préférence, on utilisera un ester liquide de monoacide et de monoalcool.
- [0852] Les huiles de silicone utilisables dans la composition selon la présente invention peuvent être volatiles ou non volatiles, cycliques, linéaires ou ramifiées, modifiées ou non par des groupements organiques, et ont de préférence une viscosité de 5.10^{-6} à $2,5 \text{ m}^2/\text{s}$ à 25°C , et de préférence 1.10^{-5} à $1 \text{ m}^2/\text{s}$.
- [0853] De préférence, les huiles de silicone sont choisies parmi les polydialkylsiloxanes, notamment les polydiméthylsiloxanes (PDMS), et les polyorganosiloxanes liquides comportant au moins un groupement aryle.
- [0854] Ces huiles de silicone peuvent être aussi organomodifiées. Les huiles de silicone organomodifiées utilisables conformément à l'invention sont de préférence des silicones liquides telles que définies précédemment et comportant dans leur structure un ou plusieurs groupements organofonctionnels fixés par l'intermédiaire d'un groupe hydrocarboné, par exemple choisi parmi les groupements aminés et les groupements alcoxy.
- [0855] Les organopolysiloxanes sont définis plus en détail dans l'ouvrage de Walter NOLL « Chemistry and Technology of Silicones » (1968), Academie Press. Ils peuvent être volatiles ou non volatiles.
- [0856] Lorsqu'elles sont volatiles, les huiles de silicone sont plus particulièrement choisies parmi celles possédant un point d'ébullition compris entre 60°C et 260°C , et plus particulièrement encore parmi :
 - (i) les polydialkylsiloxanes cycliques comportant de 3 à 7, de préférence de 4 à 5 atomes de silicium. Il s'agit, par exemple, de l'octaméthylcyclotétrasiloxane commercialisé notamment sous le nom de VOLATILE SILICONE® 7207 par UNION CARBIDE ou SILBIONE® 70045 V2 par RHODIA, le décaméthylcyclopentasiloxane commercialisé sous le nom de VOLATILE SILICONE® 7158 par UNION CARBIDE, et SILBIONE® 70045 V5 par RHODIA, ainsi que leurs mélanges.

On peut également citer les cyclocopolymères du type diméthylsiloxane / méthylalkylsiloxane, tel que la SILICONE VOLATILE® FZ 3109 commercialisée par la société UNION CARBIDE.

On peut également citer les mélanges de polydialkylsiloxanes cycliques avec des

composés organiques dérivés du silicium, tels que le mélange d'octaméthylcyclotétrasiloxane et de tétratriméthylsilylpentaérythritol (50/50) et le mélange d'octaméthylcyclotétrasiloxane et d'oxy-1,1'-(hexa-2,2,2',2',3,3'-triméthylsilyloxy) bis-néopentane ;
(ii) les polydialkylsiloxanes volatiles linéaires ayant 2 à 9 atomes de silicium et présentant une viscosité inférieure ou égale à 5.10^{-6} m²/s à 25°C. Il s'agit, par exemple, du décaméthyltétrasiloxane commercialisé notamment sous la dénomination « SH 200 » par la société TORAY SILICONE. Des silicones entrant dans cette classe sont également décrites dans l'article publié dans *Cosmetics and Toiletries*, Vol. 91, Jan. 76, P. 27-32 - TODD & BYERS « Volatile Silicone fluids for cosmetics ».

- [0857] Ces huiles de silicone peuvent être plus particulièrement choisies parmi les polydialkylsiloxanes parmi lesquels on peut citer principalement les polydiméthylsiloxanes à groupements terminaux triméthylsilyl. La viscosité des silicones est mesurée à 25°C selon la norme ASTM 445 Appendice C.
- [0858] Parmi ces polydialkylsiloxanes, on peut citer à titre non limitatif les produits commerciaux suivants :
- les huiles SILBIONE® des séries 47 et 70 047 ou les huiles MIRASIL® commercialisées par RHODIA telles que, par exemple l'huile 70 047 V 500 000 ;
 - les huiles de la série MIRASIL® commercialisées par la société RHODIA ;
 - les huiles de la série 200 de la société DOW CORNING telles que la DC200 ayant une viscosité de 60 000 mm²/s ;
 - les huiles VISCASIL® de GENERAL ELECTRIC et certaines huiles des séries SF (SF 96, SF 18) de GENERAL ELECTRIC.
- [0859] On peut également citer les polydiméthylsiloxanes à groupements terminaux diméthylsilanol connus sous le nom de dimethiconol (CTFA), tels que les huiles de la série 48 de la société RHODIA.
- [0860] Les silicones organomodifiées utilisables conformément à l'invention sont des silicones telles que définies précédemment et comportant dans leur structure un ou plusieurs groupements organofonctionnels fixés par l'intermédiaire d'un groupe hydrocarboné.
- [0861] En ce qui concerne les polyorganosiloxanes liquides comportant au moins un groupement aryle, ils peuvent notamment être des polydiphénylsiloxanes, et des polyalkyl-arylsiloxanes fonctionnalisés par les groupes organofonctionnels mentionnés précédemment.
- [0862] Les polyalkylarylsiloxanes sont particulièrement choisis parmi les polydiméthyl/méthylphénylsiloxanes, les polydiméthyl/diphénylsiloxanes linéaires et/ou ramifiés de viscosité allant de 1.10^{-5} à 5.10^{-2} m²/s à 25°C.
- [0863] Parmi ces polyalkylarylsiloxanes on peut citer à titre d'exemple les produits commer-

cialisés sous les dénominations suivantes :

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

[0864] Parmi les silicones organomodifiées, on peut citer les polyorganosiloxanes comportant :

- des groupements aminés substitués ou non comme les produits commercialisés sous la dénomination GP 4 Silicone Fluid et GP 7100 par la société GENESEE ou les produits commercialisés sous les dénominations Q2 8220 et DOW CORNING 929 ou 939 par la société DOW CORNING. Les groupements aminés substitués sont en particulier des groupements aminoalkyle en C1 à C4 ;
- des groupements alcoxylés,
- des groupements hydroxyles.

[0865] De manière particulièrement préférée, la composition pour retirer la couleur comprend au moins un corps gras liquide choisi parmi les huiles triglycérides d'origine végétale ou synthétique, préférentiellement choisies parmi les triglycérides des acides caprylique/caprique.

[0866] Les corps gras solides selon l'invention présentent de préférence une viscosité supérieure à 2 Pa.s, mesurée à 25°C et à un taux de cisaillement de 1 s⁻¹.

[0867] Le ou les corps gras solides sont de préférence choisis parmi les acides gras solides, les alcools gras solides, les esters solides d'acides gras et/ou d'alcools gras, les cires, les céramides, et leurs mélanges.

[0868] Par « acides gras », on entend un acide carboxylique à longue chaîne comprenant de 6 à 40 atomes de carbone, de préférence de 8 à 30 atomes de carbone. Les acides gras solides selon l'invention comprennent préférentiellement de 10 à 30 atomes de carbone et mieux de 14 à 22 atomes de carbone. Ils peuvent éventuellement être hydroxylés. Ces acides gras ne sont ni oxyalkylés, ni glycérolés.

[0869] Les acides gras solides utilisables dans la présente invention sont notamment choisis parmi l'acide myristique, l'acide cétylique, l'acide stéarylique, l'acide palmitique, l'acide arachydique, l'acide stéarique, l'acide laurique, l'acide béhénique, l'acide 12-hydroxystéarique et leurs mélanges.

[0870] De manière particulièrement préférée, le ou les acides gras solides sont choisis parmi l'acide laurique, l'acide myristique, l'acide cétylique, l'acide palmitique, l'acide stéarique.

- [0871] Les alcools gras solides peuvent être saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés, et comportent de 8 à 40 atomes de carbone, de préférence de 10 à 30 atomes de carbone. De préférence, les alcools gras solides sont de structure R-OH avec R désignant un groupe alkyle linéaire, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy, comprenant de 8 à 40, préférentiellement de 10 à 30 atomes de carbone, mieux de 10 à 30, voire de 12 à 24 atomes, encore mieux de 14 à 22 atomes de carbone.
- [0872] Les alcools gras solides susceptibles d'être utilisés sont de préférence choisis parmi les (mono)alcools saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés, de préférence linéaires et saturés, comportant de 8 à 40 atomes de carbone, mieux de 10 à 30, voire de 12 à 24 atomes, encore mieux de 14 à 22 atomes de carbone.
- [0873] Les alcools gras solides susceptibles d'être utilisés peuvent être choisis parmi, seul ou en mélange : l'alcool myristique ou myristylique (ou 1-tétradécanol) ; l'alcool cétylique (ou 1-hexadécanol) ; l'alcool stéarylique (ou 1-octadécanol) ; l'alcool arachidylique (ou 1-eicosanol) ; l'alcool béhenylique (ou 1-docosanol) ; l'alcool lignocérylique (ou 1-tetracosanol) ; l'alcool cérylique (ou 1-hexacosanol) ; l'alcool montanylique (ou 1-octacosanol) ; l'alcool myricylique (ou 1-triacontanol).
- [0874] Préférentiellement, l'alcool gras solide est choisi parmi l'alcool cétylique, l'alcool stéarylique, l'alcool béhenylique, l'alcool myristique, l'alcool arachydique et leurs mélanges, tels que l'alcool cétylstéarylique ou cétéarylique.
- [0875] De manière particulièrement préférée, l'alcool gras solide est l'alcool myristique.
- [0876] Les esters d'acide gras et/ou d'alcool gras solides susceptibles d'être utilisés sont de préférence choisis parmi les esters issus d'acide gras carboxylique en C9-C26 et/ou d'alcool gras en C9-C26.
- [0877] De préférence, ces esters gras solides sont des esters d'acide carboxylique saturé, linéaire ou ramifié, comportant au moins 10 atomes de carbone, de préférence de 10 à 30 atomes de carbone et plus particulièrement de 12 à 24 atomes de carbone, et de monoalcool saturé, linéaire ou ramifié, comportant au moins 10 atomes de carbone, de préférence de 10 à 30 atomes de carbone et plus particulièrement de 12 à 24 atomes de carbone. Les acides carboxyliques saturés peuvent être éventuellement hydroxylés, et sont de préférence des monoacides carboxyliques.
- [0878] On peut également utiliser les esters d'acides di- ou tricarboxyliques en C4-C22 et d'alcools en C1-C22 et les esters d'acides mono-, di- ou tricarboxyliques et d'alcools di-, tri-, tétra- ou pentahydroxylés en C2-C26.
- [0879] On peut notamment citer le béhénate d'octyldodécyle, le béhénate d'isocétyle, le lactate de cétyle, l'octanoate de stéaryle, l'octanoate d'octyle, l'octanoate de cétyle, l'oléate de décyle, le stéarate d'hexyle, le stéarate d'octyle, le stéarate de myristyle, le stéarate de cétyle, le stéarate de stéaryle, le pélargonate d'octyle, le myristate de cétyle, le myristate de myristyle, le myristate de stéaryle, le sébaçate de diéthyle, le sébaçate

de diisopropyle, l'adipate de diisopropyle, l'adipate de di n-propyle, l'adipate de dioctyle, le maléate de dioctyle, le palmitate d'octyle, le palmitate de myristyle, le palmitate de cétyle, le palmitate de stéaryle, et leurs mélanges.

- [0880] De préférence, les esters d'acide gras et/ou d'alcool gras solides sont choisis parmi les palmitates d'alkyle en C9-C26, notamment les palmitates de myristyle, de cétyle, de stéaryle ; les myristates d'alkyle en C9-C26 tels que le myristate de cétyle, le myristate de stéaryle et le myristate de myristyle ; les stéarates d'alkyle en C9-C26, notamment les stéarates de myristyle, de cétyle et de stéaryle ; et leurs mélanges.
- [0881] Une cire, au sens de la présente invention, est un composé lipophile, solide à 25°C et pression atmosphérique, à changement d'état solide/liquide réversible, ayant une température de fusion supérieure à environ 40°C et pouvant aller jusqu'à 200°C, et présentant à l'état solide une organisation cristalline anisotrope. D'une manière générale, la taille des cristaux de la cire est telle que les cristaux diffractent et/ou diffusent la lumière, conférant à la composition qui les comprend un aspect trouble plus ou moins opaque. En portant la cire à sa température de fusion, il est possible de la rendre miscible aux huiles et de former un mélange homogène microscopiquement, mais en ramenant la température du mélange à la température ambiante, on obtient une recristallisation de la cire, détectable microscopiquement et macroscopiquement (opalescence).
- [0882] En particulier, les cires convenant à l'invention peuvent être choisies parmi les cires d'origine animale, végétale, minérale, les cires synthétiques non siliconées et leurs mélanges.
- [0883] On peut notamment citer les cires hydrocarbonées, comme la cire d'abeille, notamment d'origine biologique, la cire de lanoline, et les cires d'insectes de Chine; la cire de son de riz, la cire de Carnauba, la cire de Candellila, la cire d'Ouricury, la cire d'Alfa, la cire de Berry, la cire de Shellac, la cire du Japon et la cire de sumac; la cire de Montan, les cires d'orange et de citron, les cires microcristallines, les paraffines et l'ozokérite; les cires de polyéthylène, les cires obtenues par la synthèse de Fisher-Tropsch et les copolymères cireux, ainsi que leurs esters.
- [0884] On peut citer en outre les cires microcristallines en C20 à C60, telles que la Microwax HW.
- [0885] On peut également citer la cire de polyéthylène PM 500 commercialisée sous la référence Permalen 50-L polyéthylène.
- [0886] On peut aussi citer les cires obtenues par hydrogénation catalytique d'huiles animales ou végétales ayant des chaînes grasses, linéaires ou ramifiées, en C8 à C32. Parmi celles-ci, on peut notamment citer l'huile de jojoba isomérisée, telle que l'huile de jojoba partiellement hydrogénée isomérisée trans, notamment celle fabriquée ou commercialisée par la société Desert Whale sous la référence commerciale Iso-Jojoba-50®,

l'huile de tournesol hydrogénée, l'huile de ricin hydrogénée, l'huile de coprah hydrogénée, l'huile de lanoline hydrogénée, et le tétrastéarate de di-(triméthylol-1,1,1 propane), notamment celui vendu sous la dénomination de Hest 2T-4S® par la société HETERENE.

- [0887] On peut également utiliser les cires obtenues par hydrogénation d'huile de ricin estérifiée avec l'alcool cétylique, telles que celles vendues sous les dénominations de Phytowax ricin 16L64® et 22L73® par la société SOPHIM.
- [0888] Comme cire, on peut encore utiliser un (hydroxystéaryloxy)stéarate d'alkyle en C20 à C40 (le groupe alkyle comprenant de 20 à 40 atomes de carbone), seul ou en mélange. Une telle cire est notamment vendue sous les dénominations « Kester Wax K 82 P® », « Hydroxypolyester K 82 P® » et « Kester Wax K 80 P® » par la société KOSTER KEUNEN.
- [0889] Il est également possible d'utiliser des microcires dans les compositions de l'invention ; on peut citer notamment les microcires de carnauba, telles que celle commercialisée sous la dénomination MicroCare 350® par la société MICRO POWDERS, les microcires de cire synthétique, telles que celle commercialisée sous la dénomination MicroEase 114S® par la société MICRO POWDERS, les microcires constituées d'un mélange de cire de carnauba et de cire de polyéthylène, telles que celles commercialisées sous les dénominations de Micro Care 300® et 310® par la société MICRO POWDERS, les microcires constituées d'un mélange de cire de carnauba et de cire synthétique, telles que celle commercialisée sous la dénomination Micro Care 325® par la société MICRO POWDERS, les microcires de polyéthylène, telles que celles commercialisées sous les dénominations de Micropoly 200®, 220®, 220L® et 250S® par la société MICRO POWDERS et les microcires de polytétrafluoroéthylène, telles que celles commercialisées sous les dénominations de Microslip 519® et 519 L® par la société MICRO POWDERS.
- [0890] Les cires sont de préférence choisies parmi les cires minérales comme la cire de paraffine, de vaseline, de lignite ou l'ozokérite; les cires végétales comme le beurre de cacao ou les cires de fibres de liège ou de canne à sucre, la cire d'olivier, la cire de riz, la cire de jojoba hydrogénée, la cire d'Ouricoury, la cire de Carnauba, la cire de Candelila, la cire d'Alfa, ou les cires absolues de fleurs telles que la cire essentielle de fleur de cassis vendue par la société BERTIN (France); les cires d'origine animale comme les cires d'abeilles ou les cires d'abeilles modifiées (cerabellina), le spermaceti, la cire de lanoline et les dérivés de lanoline; les cires microcristallines ; et leurs mélanges.
- [0891] Les céramides ou analogues de céramides tels que les glycocéramides, susceptibles d'être utilisés dans les compositions selon l'invention, sont connus ; on peut citer en particulier les céramides des classes I, II, III et V selon la classification de DAWNING.

- [0892] Les céramides ou leurs analogues susceptibles d'être employés répondent de préférence à la formule suivante : $R^3CH(OH)CH(CH_2OR^2)(NHCOR^1)$, dans laquelle :
- R^1 désigne un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, dérivé d'acides gras en C14-C30, ce groupe pouvant être substitué par un groupement hydroxyle en position alpha, ou un groupement hydroxyle en position oméga estérifié par un acide gras saturé ou insaturé en C16-C30 ;
- R^2 désigne un atome d'hydrogène, un groupe (glycosyle) n , un groupe (galactosyle) m ou un groupe sulfogalactosyle, dans lesquels n est un entier variant de 1 à 4 et m est un entier variant de 1 à 8 ;
- R^3 désigne un groupe hydrocarboné en C15-C26, saturé ou insaturé en position alpha, ce groupe pouvant être substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en C1-C14 ; étant entendu que dans le cas des céramides ou glycosphingolipides naturels, R^3 peut également désigner un groupe alpha-hydroxyalkyle en C15-C26, le groupement hydroxyle étant éventuellement estérifié par un alpha-hydroxyacide en C16-C30.
- [0893] Les céramides plus particulièrement préférées sont les composés pour lesquels R^1 désigne un alkyle saturé ou insaturé dérivé d'acides gras en C16-C22 ; R^2 désigne un atome d'hydrogène et R^3 désigne un groupe linéaire saturé en C15.
- [0894] Préférentiellement, on utilise les céramides pour lesquels R^1 désigne un groupe alkyle saturé ou insaturé dérivé d'acides gras en C14-C30; R^2 désigne un groupe galactosyle ou sulfogalactosyle; et R^3 désigne un groupement $-CH=CH-(CH_2)_{12}-CH_3$.
- [0895] On peut également utiliser les composés pour lesquels R^1 désigne un radical alkyle saturé ou insaturé dérivé d'acides gras en C12-C22 ; R^2 désigne un radical galactosyle ou sulfogalactosyle et R^3 désigne un radical hydrocarboné en C12-C22, saturé ou insaturé et de préférence un groupement $-CH=CH-(CH_2)_{12}-CH_3$.
- [0896] Comme composés particulièrement préférés, on peut citer également le 2-N-linoléoylamino-octadécane-1,3-diol ; le 2-N-oléoylamino-octadécane-1,3-diol ; le 2-N-palmitoylamino-octadécane-1,3-diol ; le 2-N-stéaroylamino-octadécane-1,3-diol ; le 2-N-béhénoylamino-octadécane-1,3-diol ; le 2-N-[2-hydroxy-palmitoyl]-amino-octadécane-1,3-diol ; le 2-N-stéaroyl amino-octadécane-1,3,4 triol et en particulier la N-stéaroyl phytosphingosine le 2-N-palmitoylamino-hexadécane-1,3-diol, la N-linoléoyldihydrosphingosine, la N-oléoyldihydrosphingosine, la N-palmitoyldihydrosphingosine, la N-stéaroyldihydrosphingosine, et la N-béhénoyldihydrosphingosine, le N-docosanoyl N-méthyl-D-glucamine, le N-(2-hydroxyéthyl)-N-(3-cétyloxy-2-hydroxypropyl)amide d'acide cétylique et le bis-(N-hydroxyéthyl N-cétyl) malonamide; et leurs mélanges. De préférence, on utilisera la N-oléoyldihydrosphingosine.
- [0897] Les corps gras solides sont, de préférence, choisis parmi les acides gras solides, les alcools gras solides et leurs mélanges.

- [0898] De manière particulièrement préférée, la composition pour retirer la couleur comprend au moins un corps gras solide choisi parmi les alcools gras solides, de préférence l'alcool myristique.
- [0899] Selon un autre mode de réalisation préféré, la composition selon l'invention comprend au moins un corps gras liquide et au moins un corps gras solide, préférentiellement au moins une huile triglycéride d'origine végétale ou synthétique, plus préférentiellement choisie parmi les triglycérides des acides caprylique/caprique et au moins un alcool gras solide, plus préférentiellement au moins une huile triglycéride d'origine végétale ou synthétique choisie parmi les triglycérides des acides caprylique/caprique et au moins un alcool gras solide choisi parmi l'alcool myristique.
- [0900] Lorsque la composition pour retirer la couleur comprend un ou plusieurs corps gras, la teneur totale du ou des corps gras varie, de préférence, de 0,5 à 10% en poids, plus préférentiellement de 1 à 10% en poids, mieux de 1 à 5% en poids par rapport au poids total de la composition.

Solvants organiques hydrosolubles

- [0901] La composition pour retirer la couleur employée dans le cadre du procédé selon l'invention peut comprendre en outre au moins un solvant organique hydrosoluble choisi parmi les monoalcools ayant de 1 à 5 atomes de carbone tels que l'éthanol, l'isopropanol et le butanol.
- [0902] La composition pour retirer la couleur employée dans le cadre du procédé selon l'invention peut comprendre de l'eau.
- [0903] Selon un autre mode de réalisation particulier, la composition pour retirer la couleur ne comprend pas d'eau.
- [0904] Par ailleurs, les additifs tels que mentionnés ci-avant peut être compris dans la composition pour retirer la couleur employée dans le cadre du procédé selon l'invention.

Protocole

- [0905] La composition de coloration capillaire et la composition D éventuelle décrite ci-dessus peuvent être mises en œuvre sur fibres kératiniques capillaires sèches ou humides, ainsi que sur tous types de fibres kératiniques capillaires, claires ou foncées, naturelles ou colorées, permanentées, décolorées ou défrisées.
- [0906] Selon un mode de réalisation préféré, la composition de coloration capillaire et la composition D sont appliquées simultanément sur les fibres kératiniques.
- [0907] Selon un autre mode de réalisation préféré, la composition D est appliquée sur les fibres kératiniques capillaires après l'application de la composition de coloration sur les fibres kératiniques capillaires.
- [0908] Selon un autre mode de réalisation préféré, la composition D est appliquée sur les fibres kératiniques capillaires avant l'application de la composition de coloration sur

les fibres kératiniques capillaires.

- [0909] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les fibres kératiniques capillaires sont lavées avant application de la composition de coloration capillaire et de la composition D éventuelle.
- [0910] De préférence, une étape de lavage, de rinçage, d'essorage ou de séchage est mise en œuvre après l'application de la composition de coloration sur les fibres kératiniques capillaires et avant l'application de la composition D sur les fibres kératiniques.
- [0911] Plus préférentiellement, une étape de séchage est mise en œuvre après l'application de la composition de coloration capillaire sur les fibres kératiniques capillaires et avant l'application de la composition D sur les fibres kératiniques.
- [0912] L'application sur les fibres kératiniques capillaires 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.
- [0913] L'application de la composition de coloration capillaire et de la composition D éventuelle sur les fibres kératiniques, est généralement mis en œuvre à température ambiante (entre 15 à 25°C).
- [0914] Après application de la composition de coloration capillaire sur les fibres kératiniques, 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 par exemple l'application de la composition D sur les fibres kératiniques ou par exemple une étape de lavage, de rinçage, d'essorage ou de séchage.
- [0915] De préférence, il n'y a pas de temps de pose après l'application de la composition de coloration capillaire sur les fibres kératiniques et avant l'application de la composition D sur les fibres kératiniques capillaires.
- [0916] Après l'application de la composition de coloration capillaire et de la composition D éventuelle, les fibres kératiniques capillaires peuvent être laissées à sécher ou séchées, par exemple à une température supérieure ou égale à 30 °C.
- [0917] Le procédé selon l'invention peut ainsi comprendre une étape d'application de chaleur sur les fibres kératiniques capillaires à l'aide d'un outil chauffant.
- [0918] 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, ...
- [0919] De préférence, l'étape d'application de chaleur du procédé de l'invention est mise en œuvre à l'aide d'un sèche-cheveux.
- [0920] Lorsque le procédé de l'invention met en œuvre une étape d'application de chaleur sur les fibres kératiniques capillaires, l'étape d'application de chaleur sur les fibres kératiniques capillaires a lieu après l'application de la composition de coloration ca-

pillaire et de la composition D éventuelle sur les fibres kératiniques capillaires.

- [0921] Durant l'étape d'application de chaleur sur les fibres kératiniques capillaires, une action mécanique sur les mèches peut être exercée telle qu'un peignage, un brossage, le passage des doigts.
- [0922] Lorsque l'étape d'application de chaleur sur les fibres kératiniques capillaires 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.
- [0923] Lorsque l'étape d'application de chaleur sur les fibres kératiniques capillaires est mise en œuvre à l'aide d'un fer à lisser, la température est de préférence comprise entre 110 et 220°C, de préférence entre 140 et 200°C.
- [0924] Dans une variante particulière, le procédé de l'invention met en œuvre une étape (b1) d'application de chaleur à l'aide d'un casque, d'un sèche-cheveux ou d'un climazon, de préférence d'un sèche-cheveux et une étape (b2) d'application de la chaleur à l'aide d'un fer à lisser ou à boucler, de préférence d'un fer à lisser.
- [0925] L'étape (b1) peut être réalisée avant l'étape (b2).
- [0926] Durant l'étape (b1), aussi appelée étape de séchage, les fibres kératiniques capillaires peuvent être séchées, par exemple à une température supérieure ou égale à 30 °C. Selon un mode de réalisation particulier, cette température est supérieure à 40°C. Selon un mode de réalisation particulier, cette température est supérieure à 45°C et inférieure à 110°C.
- [0927] De préférence, si les fibres kératiniques capillaires sont séchées, elles 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.
- [0928] Durant le séchage, une action mécanique sur les mèches peut être exercée telle qu'un peignage, un brossage, le passage des doigts.
- [0929] Durant l'étape (b2), le passage du fer à lisser ou à boucler, de préférence du fer à lisser, peut-être réalisé à une température allant de 110 et 220°C, de préférence entre 140 et 200°C.
- [0930] Après l'étape de chauffage, une étape de mise en forme peut être mise en œuvre avec par exemple un fer à lisser, la température pour l'étape de mise en forme est comprise entre 110 et 220°C, de préférence entre 140 et 200°C.
- [0931] De préférence, l'invention est un procédé pour retirer la couleur des fibres kératiniques capillaires, telles que les cheveux, préalablement colorées, comprenant notamment :
 - i) l'application sur lesdites fibres kératiniques capillaires de la composition de coloration capillaire telle que décrite ci-avant, puis
 - ii) optionnellement un temps de pose de ladite composition de coloration capillaire sur les fibres de 1 minute à 30 minutes, de préférence de 1 à 20 minutes; puis

- iii) optionnellement une étape de lavage, de rinçage, d'essorage ou de séchage desdites fibres kératiniques capillaires, puis
- iv) l'application sur lesdites fibres kératiniques capillaires d'une composition D comprenant au moins un composé siliconé comprenant au moins un groupement carboxylique tel que décrit précédemment ; puis
- v) optionnellement un temps de pose de ladite composition D sur les fibres de 1 minute à 30 minutes, de préférence de 1 à 20 minutes; puis
- vi) optionnellement une étape de lavage, de rinçage, d'essorage ou de séchage desdites fibres.

[0932] De préférence, l'étape d'application de la composition de coloration capillaire sur les fibres kératiniques capillaires est répétée plusieurs fois.

[0933] Selon un mode de réalisation préféré, le procédé de traitement des fibres kératiniques capillaires est un procédé de retrait de la couleur des fibres kératiniques capillaires, telles que les cheveux, préalablement colorées comprenant notamment une étape de mélange extemporané au moment de l'emploi d'au moins deux compositions A et B pour obtenir la composition de coloration capillaire telle que définie ci-avant et à appliquer la composition de coloration capillaire sur les fibres kératiniques capillaires, avec :

- la composition A comprenant au moins un composé (poly)carbodiimide tel que décrit précédemment ;
- la composition B comprenant, au moins un composé, différent des polymères associatifs tels que décrits précédemment, ayant au moins un groupement acide carboxylique tel que décrit précédemment,

[0934] la composition A et/ou la composition B comprenant au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges ;

[0935] la composition A et/ou la composition B comprenant optionnellement au moins une silicone telle que définie précédemment.

[0936] De préférence, la composition B comprend au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges et la composition A ne comprend pas d'agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges.

[0937] De préférence, les compositions A et B sont mélangées de préférence moins de 15 minutes avant l'application sur les fibres kératiniques capillaires, plus préférentiellement moins de 10 minutes avant l'application, mieux moins de 5 minutes avant l'application.

[0938] 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.

- [0939] Selon un mode de réalisation particulier, le procédé de traitement des fibres kératiniques capillaires est un procédé de retrait de la couleur des fibres kératiniques capillaires, telles que les cheveux, comprenant notamment une étape de mélange extemporané au moment de l'emploi d'au moins deux compositions A et B pour obtenir la composition de coloration capillaire telle que définie ci-avant et à appliquer la composition de coloration capillaire sur les fibres kératiniques capillaires, avec :
- [0940] - la composition A comprenant au moins un composé (poly)carbodiimide tel que décrit précédemment ;
- la composition B comprenant, au moins un composé, différent des polymères associatifs tels que décrits précédemment, ayant au moins un groupement acide carboxylique tel que décrit précédemment, et au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges ;
- [0941] la composition A et/ou la composition B comprenant optionnellement au moins une silicone telle que définie précédemment, et
- une composition D telle que décrite précédemment étant appliquée sur les fibres kératiniques capillaires avant et/ou après, de préférence après, l'application du mélange des compositions A et B sur les fibres kératiniques capillaires .
- [0942] Puis, comme indiqué précédemment, le procédé selon l'invention comprend l'application d'au moins une composition pour retirer la couleur de fibres kératiniques capillaires, telle que définie ci-avant, ayant été préalablement colorées à l'aide d'au moins une composition de coloration capillaire telle que définie ci-avant.
- [0943] De préférence, la composition pour retirer la couleur est ensuite rincée après un éventuel temps de pose, suivi éventuellement d'un shampoing.
- [0944] De préférence, la composition pour retirer la couleur est laissée posée de 30 secondes à 60 minutes, préférentiellement de 1 à 30 minutes, plus préférentiellement de 1 à 15 minutes, mieux encore de 2 à 10 minutes, avant d'être rincée.
- [0945] Selon un mode de réalisation particulier, le procédé selon l'invention comprend en outre une étape de malaxage des fibres kératiniques capillaires, après l'application de la composition pour retirer la couleur.
- [0946] Au cours de cette étape de malaxage, un outil particulier tel qu'un gant exfoliant peut être utilisé.
- [0947] De préférence, durant une étape de malaxage, 5 passages de doigts sont effectués le long de la mèche. La durée de l'ensemble des 5 passages peut varier de 30 secondes à 2 minutes par exemple pour 1g de mèche.
- [0948] L'étape de malaxage des fibres kératiniques capillaires peut être répétée plusieurs fois, par exemple 2 fois, éventuellement avec un temps de pose intermédiaire.
- [0949] L'étape d'application de la composition pour retirer la couleur peut être répétée plusieurs fois, éventuellement avec un rinçage intermédiaire.

[0950] Le temps entre l'étape d'application de la composition de coloration capillaire des fibres kératiniques capillaires et l'étape d'application de la composition pour retirer la couleur peut varier de quelques minutes à plusieurs jours, par exemple plusieurs dizaines de jours. De préférence, le temps entre l'étape d'application de la composition de coloration des fibres kératiniques capillaires et l'étape d'application de la composition pour retirer la couleur varie de 1 heure à 30 jours, plus préférentiellement de 1 jour à 15 jours.

[0951] L'étape de malaxage éventuel peut ensuite être suivie d'une étape de lavage des fibres kératiniques capillaires, par exemple à l'aide d'un shampoing. Les fibres kératiniques capillaires peuvent être ensuite malaxées, rincées et séchées.

Composition pour retirer la couleur

[0952] L'invention concerne également une composition pour retirer la couleur des fibres kératiniques capillaires préalablement colorées avec une composition de coloration capillaire comprenant au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs et leurs mélanges, comprenant :

[0953] - au moins 0,5% en poids d'au moins un tensioactif, de préférence un tensioactif cationique, par rapport au poids total de la composition pour retirer la couleur ;

[0954] - au moins 35% en poids d'au moins un polyol par rapport au poids total de la composition pour retirer la couleur.

[0955] De préférence, la composition de coloration est la composition de coloration employée dans le cadre du procédé selon l'invention.

[0956] De préférence, le tensioactif cationique et le polyol sont tels que définis ci-avant, respectivement.

[0957] Avantageusement, le ou les tensioactifs, de préférence les tensioactifs cationiques, sont présents en une teneur totale allant de 0,5 à 5 % en poids, mieux encore de 0,75 à 3% en poids, par rapport au poids total de la composition pour retirer la couleur.

[0958] Avantageusement, le ou les polyols sont présent en une teneur totale allant de 35 à 95 % en poids, plus préférentiellement de 35 à 85% en poids, plus préférentiellement encore de 35 à 70% en poids par rapport au poids total de la composition pour retirer la couleur.

[0959] La composition pour retirer la couleur selon l'invention peut comprendre en outre au moins un carbonate d'alkyle ou d'alkylène tel que décrit précédemment.

[0960] Avantageusement, lorsqu'il(s) est(sont) présent(s), la teneur en carbonate(s) d'alkyle ou d'alkylène, lorsqu'il(s) est(sont) présent(s), va de 10 à 60% en poids, de préférence de 15 à 50% en poids par rapport au poids total de la composition pour retirer la couleur.

[0961] La composition pour retirer la couleur selon l'invention peut comprendre en outre au moins un éther de glycol différent des polyols tels que décrit précédemment.

[0962] La teneur totale en éther(s) de glycol, lorsqu'il(s) est (sont) présent(s), va de préférence de 5 à 30% en poids, de préférence de 5 à 15% en poids par rapport au poids total de la composition pour retirer la couleur

[0963] De préférence, les autres ingrédients pouvant être compris dans la composition pour retirer la couleur telle qu'employée dans le cadre du procédé selon l'invention, tels que décrits ci-avant, peuvent être compris dans la composition pour retirer la couleur selon l'invention.

Utilisation

[0964] L'invention concerne également l'utilisation de la composition pour retirer la couleur selon l'invention ou telle qu'employée dans le cadre du procédé selon l'invention, des fibres kératiniques capillaires préalablement colorées avec une composition de coloration comprenant au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs et leurs mélanges.

[0965] De préférence, la composition de coloration est telle que définie ci-avant.

[0966] 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.

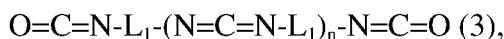
Exemples

[0967] Le ou les (poly)carbodiimide de l'invention sont accessibles par les méthodes de synthèses connues de l'homme du métier à partir de produits commerciaux ou de réactifs synthétisables selon des réactions chimiques également connues de l'homme du métier. On peut citer par exemple l'ouvrage *Sciences of Synthesis* – Houben – Weyl *Methods of Molecular Transformations*, 2005, Georg Thiem Verlag Kg, Rudigerstrasse 14, D-70469 Stuttgart, ou le brevet américain US 4,284,730 ou la demande canadienne CA 2 509 861.

[0968] Plus particulièrement le procédé de préparation des (poly)carbodiimides de l'invention met en œuvre lors d'une première étape un réactif diisocyanate (1) :

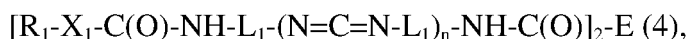


formule (1) dans laquelle L_1 est tel que défini précédemment qui réagit en présence de catalyseur de carboimidation (2) tel que ceux décrits dans US 4,284,730 notamment les catalyseurs phosphorés particulièrement choisis parmi les phospholènes oxydes et phospholènes sulfoxydes, les diaza et oxazaphospholanes,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



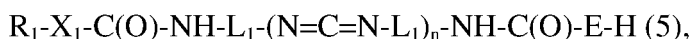
formule (3) dans laquelle L_1 et n sont tels que définis précédemment. Du benzoyl halogène tel que le chlorure de benzoyle peut être ajouté pour désactiver le catalyseur.

- [0969] 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 R_1-X_1-H , puis 0,5 éq. de réactif $H-E-H$ 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 R_1-X_1-H .

- [0970] 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 R_1-X_1-H puis 1 éq. de réactif $H-E-H$ avec R_1 , X_1 et E tels que définis précédemment, pour conduire au composé (5) :

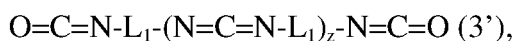


formule (5) dans laquelle R_1 , X_1 , L_1 , n , et E sont tels que définis précédemment.

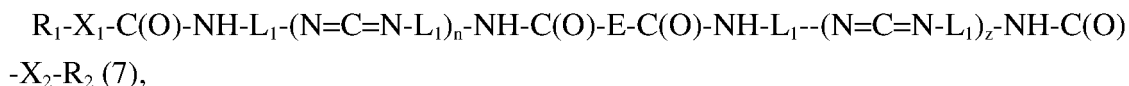
- [0971] Selon une variante pour obtenir le composé (5) à partir de (3) il est possible d'ajouter en premier 1 éq. de réactif R_1-X_1-H , puis 0,5 éq. de réactif $H-E-H$.

- [0972] Lors d'une troisième étape le composé (5) réagit avec 1 éq. de composé (6)

$R_2-X_2-C(O)-NH-L_1-(N=C=N-L_1)_z-N=C=O$ (6), ledit composé (6) est préparé au préalable à partir de composé (3') :

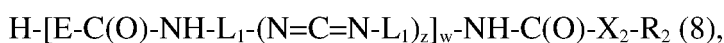


- [0973] formule (3') dans laquelle L_1 et z sont tels que définis précédemment qui réagit avec 1 éq de réactif nucléophile R_2-X_2-H avec L_1 , R_2 , X_2 , et z tels que définis précédemment, pour conduire au composé dissymétrique (7) :



- [0974] Formule (7) dans laquelle R_1 , X_1 , L_1 , R_2 , X_2 , n , z et E sont tels que définis précédemment.

- [0975] Il est également possible de faire réagir 1 équivalent molaire de composé $O=C=N-L_1-(N=C=N-L_1)_z-N=C=O$ (3') avec $1/w$ équivalent molaire de $H-E-H$, puis 1 éq. de réactif nucléophile R_2-X_2-H pour conduire au composé (8) :



- [0976] formule (8) dans laquelle L_1 , R_2 , X_2 , z et E sont tels que définis précédemment, et w est un entier compris entre 1 à 3, plus préférentiellement $w = 1$.

- [0977] Ce dernier composé (8) peut ensuite réagir avec 1 éq de composé (4') :

$R_1-X_1-C(O)-NH-L_1-(N=C=N-L_1)_n-N=C=O$ (4'), (ledit composé (4') pouvant être synthétisé par réaction de 0,5 éq. de réactif nucléophile R_1-X_1-H avec 1 équivalent de composé (3)), pour conduire au (poly)carbodiimide de l'invention (9) :

$R_1-X_1-C(O)-NH-L_1-(N=C=N-L_1)_n-NH-C(O)-[E-C(O)-NH-L_1-(N=C=N-L_1)_z]_w-NH-C(O)-X_2-R_2$ (9),

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

[0978] 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.

[0979] **Exemple 1 : Procédé de synthèse du composé (poly)carbodiimide**

[0980] Dans un ballon tricol de 500 mL munit d'un thermomètre, d'un agitateur et d'un tube à reflux, 50 g de dicyclohexylméthane 4,4'-diisocyanate et 0,5 g de 4,5-dihydro-3-méthyl-1-phenyl-1H-phosphole 1-oxide ont été introduits sous agitation.

[0981] 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.

[0982] Dans le milieu réactionnel sont introduits sous agitation un mélange de 5,3 g de polyethylene glycol monométhyl ether et de 1,2 g de 1,4-butanediol. La température de 120°C est maintenue jusqu'à la disparation totale des fonctions isocyanates suivis par spectroscopie infrarouge à 2200-2300 cm^{-1} , puis refroidi à température ambiante.

[0983] 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 :

[0984] Les compositions A et B telles que décrites ci-dessous ont été préparées : les quantités sont exprimées en g de matière première en l'état/100g.

[0985] [Tableaux1]

Composition	A
Polycarbodiimide ⁽¹⁾	24
Hydroxyéthyl acrylate/sodium acryloyldiméthyl taurate copolymère ⁽²⁾	1
Amodiméthicone (and) Trideceth-5 (and) Trideceth-10 ⁽³⁾	5
Conservateur(s)	qs
Eau	Qsp 100

[0986] (1) synthétisé selon le procédé de synthèse décrit à l'exemple 1 (à 40% de matière active dans eau),

[0987] (2) vendu par la société SEPPIC sous la dénomination SEPINOV EMT10,

[0988] (3) vendu par la société WACKER sous la dénomination BELSIL ADM LOG 1 (à 15% de matière active).

[0989] [Tableaux2]

Composition	B
Acrylates copolymère ⁽⁴⁾	40
Acrylates/Steareth-20 methacrylate copolymère ⁽⁵⁾	2
Oxyde de fer rouge (CI 77491)	12
Amodiméthicone (and) Trideceth-5 (and) Trideceth-10 ⁽³⁾	5
Conservateur(s), neutralisant	qs
Eau	Qsp 100

[0990] (4) vendu par la société DAITO KASEI KOGYO sous la dénomination commerciale DAITOSOL 3000SLPN-PE1 (dispersion aqueuse à 30% de matière active)

[0991] (5) vendu par la société ROHM et HAAS sous la dénomination commerciale ACULYN 22® (terpolymère acide méthacrylique/acrylate d'éthyle/méthacrylate de stéaryle oxyalkyléné) (30% de matière active).

[0992] La composition A est mélangée à la composition B à un ratio massique 50/50 (0,4 g pour la composition A et 0,4 g pour la composition B) pour obtenir une composition C. Ainsi, la composition C est une composition de coloration capillaire selon l'invention.

[0993] Puis, la composition D telle que décrite ci-dessous a été préparée : les quantités sont exprimées en g de matière première en l'état/100g.

[0994] [Tableaux3]

Compositions	D
Bis-carboxydécyl diméthicone ⁽⁶⁾	2
Isododecane	qsp 100

[0995] (6) vendu par la société MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS sous la dénomination commerciale SILFORM INX

Compositions pour retirer la couleur

[0996] Parallèlement, plusieurs compositions pour retirer la couleur selon l'invention sont préparées et sont décrites dans le tableau suivant. Les quantités sont exprimées en g de matière active/100g :

[0997] [Tableaux4]

Compositions	E1	E2	E3	E4
Propylène glycol	Qs 100	Qs 100	Qs 100	Qs 100
Chlorure de bécényl-triméthylammonium	0,6	0,6	-	0,6
Chlorure de cétyltriméthylammonium	0,6	0,6	1	0,6
Carbonate de propylène	-	-	40	-
Tripropylène glycol méthyl éther	-	-	10	-
Caprylic/Capric triglycéride	0,9	0,9	-	0,9
Alcool myristylique	2	2	-	2
Alcool dénaturé	-	10	-	27,95
Parfum	0,5	0,5	0,5	1

[0998] Ainsi, les compositions E1 à E4 sont des compositions pour retirer la couleur selon l'invention.

Protocole de coloration des mèches de cheveux :

[0999] La composition C est appliquée sur des mèches de cheveux secs naturels à 90% blancs, à raison de 0,8g de composition par gramme de mèche.

[1000] Les mèches de cheveux sont ensuite séchées au sèche-cheveux, puis peignées.

[1001] Puis, la composition D est appliquée sur lesdites mèches de cheveux secs traitées par la composition C, à raison de 0,5g de composition par gramme de mèche.

[1002] Les mèches de cheveux ainsi colorées sont ensuite stockées à 60°C pendant 48 heures, puis subissent un traitement pour éliminer la couleur.

- [1003] Les mèches de cheveux colorées avec la composition C sont traitées avec chacune des compositions E1 à E4.

Protocole de traitement des mèches de cheveux

- [1004] Chacune des compositions E1 à E4 est appliquée sur une mèche de cheveux colorés à raison de 2g de composition par g de mèche. Les mèches de cheveux sont pincées entre deux doigts avec des gants exfoliants 6 fois de la racine à la pointe, puis elles sont malaxées 6 fois entre deux doigts de la racine à la pointe. Les deux gestuelles sont alternées pendant 5 minutes. Puis, les gants exfoliants sont retirés, puis les mèches de cheveux sont rincées à l'eau.
- [1005] Les mèches sont ensuite lavées à l'aide d'un shampoing multivitamines (Elsève Multivitamines). 6 passages de doigts le long de la mèche sont réalisés avec 0,4g de shampoing multivitamines par g de mèche.
- [1006] Les mèches sont ensuite rincées à l'eau et séchées.
- [1007] Le pouvoir de retrait de la couleur (ou d'élimination de la couleur) est alors évalué selon une échelle de 1 à 5. La note de 1 désigne un excellent pouvoir de retrait de la couleur. La note de 5 désigne un mauvais pouvoir de retrait de la couleur. Les résultats sont décrits dans le tableau ci-dessous :
- [1008] [Tableaux5]

Compositions	E1	E2	E3	E4
pouvoir de retrait de la couleur	2	2	1	1

- [1009] Il est constaté que les compositions pour retirer la couleur E1 à E4 selon l'invention ont un excellent pouvoir d'élimination de la couleur (ou pouvoir de retrait de la couleur). Les meilleurs résultats sont obtenus pour les compositions E3 et E4.
- [1010] Ainsi, le procédé selon l'invention permet d'améliorer le retrait de la couleur d'une mèche de cheveux ayant été préalablement colorée à l'aide d'une composition de coloration capillaire comprenant un composé (poly)carbodiimide et un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs et leurs mélanges.

Revendications

[Revendication 1]

Procédé pour retirer la couleur de fibres kératiniques capillaires préalablement colorées, comprenant l'application d'au moins une composition pour retirer la couleur sur lesdites fibres kératiniques capillaires préalablement colorées à l'aide d'au moins une composition de coloration capillaire comprenant :

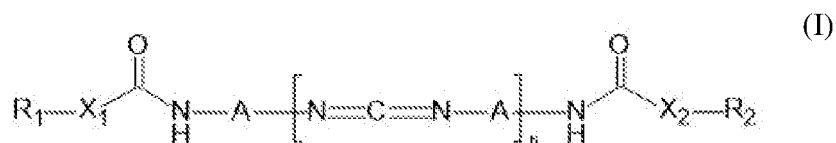
- au moins un composé (poly)carbodiimide ; et
- au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs et leurs mélanges ;

ladite composition pour retirer la couleur comprenant :

- au moins un tensioactif, de préférence un tensioactif cationique ; et
- au moins un polyol présent en une teneur totale d'au moins 35% en poids par rapport au poids total de la composition pour retirer la couleur.

[Revendication 2]

Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le ou les composé(s) (poly)carbodiimide est (sont) choisi(s) parmi les composés de formule (I) suivante :



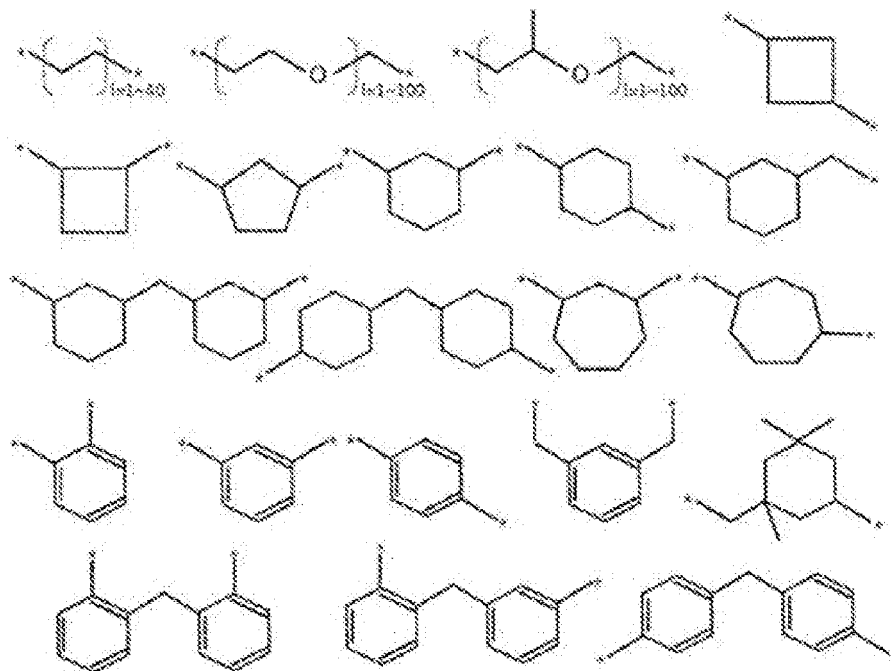
dans laquelle :

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

kylsilyle, hydroxyalkylsilyle, aldéhydoalkylsilyle, mercaptoalkylsilyle, norbornénylsilyle, acylpentadiénylalkylsilyle, maléimidoalkylsilyle, sulphonylalkylsilyle, (méth)acrylalkyle, crotonylalkyle, alkylépoxyde tels que propylépoxyde ou butylépoxyde, et azacyclopropane ;

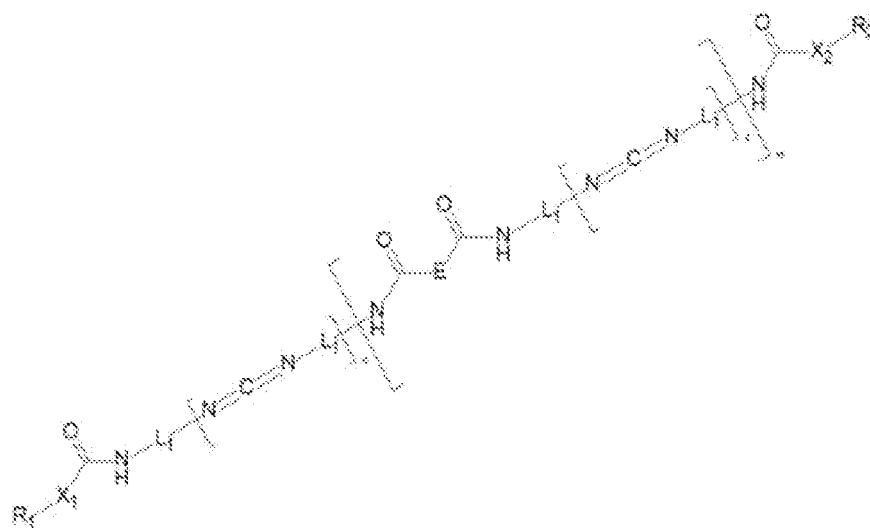
- n désigne un nombre entier allant de 1 à 1000 ; et

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



[Revendication 3]

Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le ou les composé(s) (poly)carbodiimide est (sont) choisi(s) parmi les composés de formule (II) suivante :



(II),

dans laquelle

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

[Revendication 4]

Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le ou les composé(s) (poly)carbodiimide est (sont) choisi(s) parmi les composés de formule (II) dans laquelle:

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

dans lequel 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 5]

Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 ou 4, caractérisé en ce que le ou les composé(s) (poly)carbodiimide est (sont) choisi(s) parmi les composés de formule (II) dans laquelle :

- 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 6]

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

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



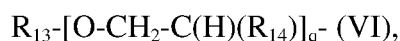
dans laquelle R_{13} représente un groupe alkyle en C_1-C_4 ou un phényle, de préférence un groupe alkyle en C_1-C_4 , plus préférentiellement un méthyle, R_{14} représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyl en $C_1 - C_4$, de préférence un atome d'hydrogène et q désigne un nombre entier allant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

- n et z désignent un nombre entier allant de 2 à 20, avec $n+z$ allant de 4 à 10 et w est égal à 1 ;
- L_1 est un radical cycloalkylène en C_3-C_{15} tel que 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 7]

Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 6, caractérisé en ce que le ou les composé(s) (poly)carbodiimide est (sont) choisi(s) parmi les composés de formule (II) dans laquelle :

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

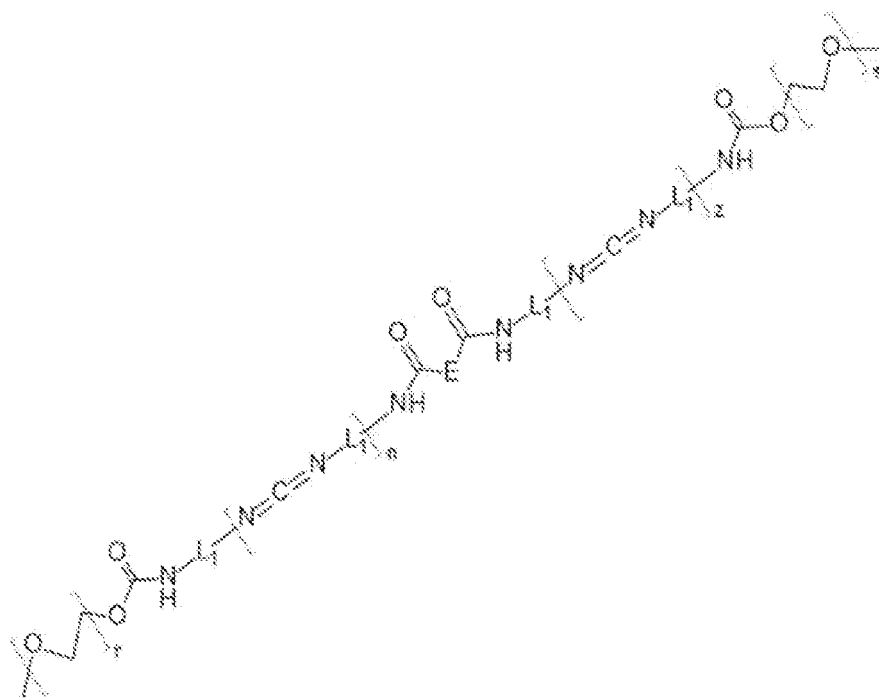


dans laquelle R_{13} représente un groupe alkyle en C_1-C_4 ou un phényle, de préférence un groupe alkyle en C_1-C_4 , plus préférentiellement un méthyle, R_{14} représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en $C_1 - C_4$, de préférence un atome d'hydrogène et q désigne un nombre entier allant 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 8]

Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 7, caractérisé en ce que le ou les composé(s) (poly)carbodiimide est(sont) choisi(s) parmi les composés de formule (XII) suivante :



(XII),

dans laquelle L_1 est le 4,4-dicyclohexylène méthane, n et z désignent un nombre entier allant de 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 9]

Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la quantité totale du ou des composé(s) (poly)carbodiimide va de 0,01 à 30% en poids, plus préférentiellement de 0,1 à 25% en poids, mieux de 0,2 à 20% en poids, mieux encore de 1 à 10% par rapport au poids total de la composition de coloration capillaire.

[Revendication 10]

Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la teneur en 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 de coloration capillaire, de préférence le ou les agents colorants sont choisis parmi les pigments.

[Revendication 11]

Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, ca-

ractérisé en ce que la teneur en pigments va 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 de coloration capillaire.

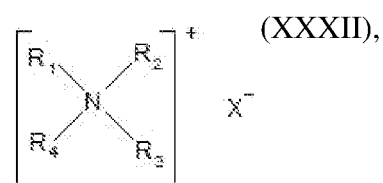
[Revendication 12] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape d'application sur les fibres kératiniques capillaires d'une composition D comprenant au moins un composé siliconé comprenant au moins un groupement carboxylique, l'application de ladite composition D se déroulant avant l'application de la composition pour retirer la couleur.

[Revendication 13] Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la quantité totale du ou des composés siliconés comprenant au moins un groupement carboxylique présents dans la composition D va de 0,01 à 20% en poids, plus préférentiellement de 0,1 à 15% en poids, et mieux encore de 0,5 à 10% en poids, par rapport au poids total de la composition D.

[Revendication 14] Procédé selon la revendication 12 ou 13, caractérisé en ce que la composition D comprend en outre une ou plusieurs huile(s), de préférence choisie(s) parmi les alcanes en C₈-C₁₆, plus préférentiellement parmi l'isododécane, l'isohexadécane, le tétradécane et/ou leurs mélanges.

[Revendication 15] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les tensioactif(s) sont choisis parmi les tensioactifs cationiques, de préférence le ou les tensioactif(s) cationique(s) sont choisis parmi

– ceux répondant à la formule (XXXII) suivante :

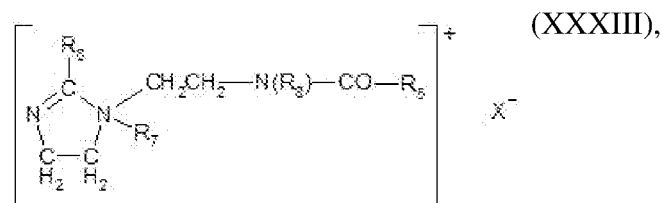


dans laquelle :

- les groupes R₁ à R₄, qui peuvent être identiques ou différents, représentent un groupe aliphatique, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 30 atomes de carbone, ou un groupe aromatique tel que aryle ou alkylaryle, au moins un des groupes R₁ à R₄ désignant un radical aliphatique, linéaire ou ramifié, comportant de 8 à 30 atomes de carbones, de préférence de 12 à 24 atomes de carbone,
- X⁻ est un anion choisi dans le groupe des halogénures, phosphates, acétates, lactates, alkyl(C₁-C₄)sulfates, alkyl(C₁-C₄)- ou alkyl(C₁-C₄

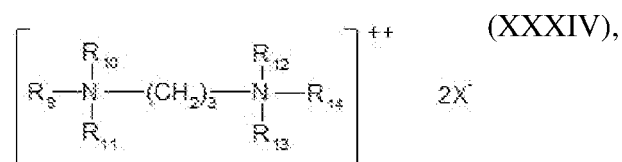
)aryl-sulfonates ;

- les sels d'ammonium quaternaire de l'imidazoline, comme par exemple ceux de formule (XXXIII) suivante :



dans laquelle :

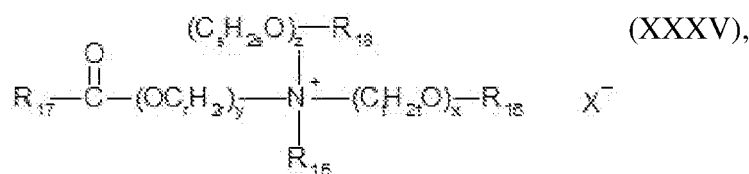
- R₅ représente un groupe alcényle ou alkyle comportant de 8 à 30 atomes de carbone, par exemple dérivés des acides gras du suif,
- R₆ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₄ ou un groupe alcényle ou alkyle comportant de 8 à 30 atomes de carbone,
- R₇ représente un groupe alkyle en C₁-C₄,
- R₈ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₄,
- X⁻ est un anion choisi dans le groupe des halogénures, phosphates, acétates, lactates, alkylsulfates, alkyl- ou alkylaryl-sulfonates dont les groupements alkyl et aryl comprennent de préférence respectivement de 1 à 20 atomes de carbone et de 6 à 30 atomes de carbone ;
- les sels de di ou de triammonium quaternaire en particulier de formule (XXXIV) :



dans laquelle :

- R₉ désigne un radical alkyle comportant environ de 16 à 30 atomes de carbone éventuellement hydroxylé et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène,
- R₁₀ est choisi parmi l'hydrogène ou un radical alkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone ou un groupe (R_{9a})(R_{10a})(R_{11a})N-(CH₂)₃,
- R_{9a}, R_{10a}, R_{11a}, R₁₂, R₁₃ et R₁₄, identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène ou un radical alkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone,
- X⁻ est un anion choisi dans le groupe des halogénures, acétates, phosphates, nitrates alkyl(C₁-C₄)sulfates, alkyl(C₁-C₄)sulfonates et alkyl(C₁-C₄)aryl-sulfonates, en particulier méthylsulfate et éthylsulfate ;
- les sels d'ammonium quaternaire contenant au moins une fonction

ester, tels que ceux de formule (XXXV) suivante :

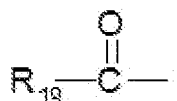


dans laquelle :

- R₁₅ est choisi parmi les groupes alkyles en C₁-C₆ et les groupes hydroxyalkyles ou dihydroxyalkyles en C₁-C₆ ;

- R₁₆ est choisi parmi :

► le groupe

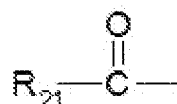


► les groupes R₂₀ qui sont des groupes hydrocarbonés en C₁-C₂₂, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés,

► l'atome d'hydrogène,

- R₁₈ est choisi parmi :

► le groupe



► les groupes R₂₂ qui sont des groupes hydrocarbonés en C₁-C₆, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés,

► l'atome d'hydrogène,

- R₁₇, R₁₉ et R₂₁, identiques ou différents, sont choisis parmi les groupes hydrocarbonés en C₇-C₂₁, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ;

- r, s et t, identiques ou différents, sont des entiers valant de 2 à 6 ;

- y est un entier valant de 1 à 10 ;

- x et z, identiques ou différents, sont des entiers valant de 0 à 10 ;

- X est un anion simple ou complexe, organique ou inorganique ;

sous réserve que la somme x + y + z vaut de 1 à 15, que lorsque x vaut 0 alors R₁₆ désigne R₂₀ et que lorsque z vaut 0 alors R₁₈ désigne R₂₂.

[Revendication 16]

Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les tensioactifs cationiques sont choisis parmi ceux de formule (XXXII) et ceux de formule (XXXV), de préférence parmi ceux de formule (XXXII), plus préférentiellement parmi les sels de béhényltriméthylammonium, les sels de cétyltriméthylammonium, et leur mélange, et plus préférentiellement encore parmi le chlorure de béhényltriméthylammonium, le chlorure de cétyltriméthylammonium, et leur mélange.

- [Revendication 17] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les tensioactifs, de préférence les tensioactifs cationiques, sont présents en une teneur totale allant de 0,05 à 15 % en poids, de préférence de 0,1 à 10 % en poids, et plus préférentiellement de 0,5 à 5 % en poids, mieux encore de 0,75 à 3% en poids par rapport au poids total de la composition pour retirer la couleur.
- [Revendication 18] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les polyol(s) sont choisis parmi la diglycérine, la glycérine, le propylène glycol, le propane-1,3-diol, le 1,3-butylène glycol, le pentane-1,2-diol, l'octane-1,2-diol, le dipropylène glycol, l'hexylène glycol, l'éthylène glycol, les polyéthylène glycols, le sorbitol, les sucres comme le glucose et leurs mélanges, de préférence parmi le propylène glycol.
- [Revendication 19] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les polyols sont présents en une teneur totale allant de 35 à 95 % en poids, plus préférentiellement de 35 à 85% en poids, plus préférentiellement encore de 35 à 70% en poids par rapport au poids total de la composition pour retirer la couleur.
- [Revendication 20] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition pour retirer la couleur comprend en outre au moins un carbonate d'alkyle ou d'alkylène, de préférence le carbonate d'alkyle ou d'alkylène est un carbonate d'alkyle en C_1-C_{30} , de préférence en C_1-C_6 , ou d'alkylène en C_1-C_{30} , de préférence en C_1-C_6 , plus préférentiellement le carbonate d'alkyle ou d'alkylène est choisi parmi les carbonates d'alkylène, mieux parmi le carbonate de propylène, le carbonate de butylène, le carbonate de pentylène et leurs mélanges.
- [Revendication 21] Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la teneur en carbonate d'alkyle ou d'alkylène, va de 10 à 60% en poids, de préférence de 15 à 50% en poids par rapport au poids total de la composition pour retirer la couleur.
- [Revendication 22] Composition pour retirer la couleur des fibres kératiniques capillaires ayant été préalablement colorées avec une composition de coloration capillaire comprenant au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs et leurs mélanges, comprenant :
- au moins 0,5% en poids d'au moins un tensioactif, de préférence un tensioactif cationique, par rapport au poids total de la composition pour retirer la couleur ;
 - au moins 35% en poids d'au moins un polyol par rapport au poids de

la composition pour retirer la couleur.

[Revendication 23] Utilisation de la composition pour retirer la couleur telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 21 ou selon la revendication 22, des fibres kératiniques capillaires ayant été préalablement colorées avec une composition de coloration capillaire comprenant au moins un agent colorant choisi parmi les pigments, les colorants directs et leurs mélanges.

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☐ Le demandeur a maintenu les revendications.

☒ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

JP 2003 081810 A (KANEBO LTD)
19 mars 2003 (2003-03-19)

US 2017/112743 A1 (SCHOEPGENS JUERGEN [DE]
ET AL) 27 avril 2017 (2017-04-27)

US 10 456 606 B2 (HENKEL AG & CO KGAA
[DE]) 29 octobre 2019 (2019-10-29)

FR 3 045 343 A1 (OREAL [FR])
23 juin 2017 (2017-06-23)

WO 2021/028095 A1 (HENKEL AG & CO KGAA
[DE]) 18 février 2021 (2021-02-18)

WO 2015/088126 A1 (LG HOUSEHOLD & HEALTH
CARE LTD [KR]) 18 juin 2015 (2015-06-18)

WO 2017/117522 A1 (OREAL [FR]; GOGINENI
ADITI [US] ET AL.)
6 juillet 2017 (2017-07-06)

JP 2013 133445 A (NIPPON PAINT CO LTD)
8 juillet 2013 (2013-07-08)

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

NEANT

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT