

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
**INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**
—
COURBEVOIE
—

①① **N° de publication :** **3 075 643**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)
②① **N° d'enregistrement national :** **17 62944**
⑤① Int Cl⁸ : **A 61 K 8/97 (2018.01), A 61 Q 5/10**

①②

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ **PROCÉDE DE COLORATION DES FIBRES KERATINIQUES EN PLUSIEURS ETAPES A PARTIR DE POUDRE DE PLANTE(S) INDIGOFERE(S), ET DE TRAITEMENT ACIDE COMPRENANT UN COLORANT PARTICULIER.**

②② **Date de dépôt :** 22.12.17.

③③ **Priorité :**

④③ **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 28.06.19 Bulletin 19/26.

④⑤ **Date de la mise à disposition du public du brevet d'invention :** 15.11.19 Bulletin 19/46.

⑤⑥ **Liste des documents cités dans le rapport de recherche :**

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥⑥ **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

○ **Demande(s) d'extension :**

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

⑦② **Inventeur(s) :** LALLEMAN BORIS et GOMBERT CHRISTELE.

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

⑦④ **Mandataire(s) :** L'OREAL Société anonyme.

FR 3 075 643 - B1



**PROCEDE DE COLORATION DES FIBRES KERATINIQUES EN PLUSIEURS ETAPES A
PARTIR DE POUDRE DE PLANTE(S) INDIGOFERE(S), ET DE TRAITEMENT ACIDE
COMPRENANT UN COLORANT PARTICULIER**

5 L'invention a pour objet (I) un procédé de coloration des fibres kératiniques, en particulier
des fibres kératiniques humaines, telles que les cheveux, dans lequel lesdites fibres sont
traitées en plusieurs étapes, comprenant au moins une étape de coloration E1) desdites fibres
mettant en œuvre une composition cosmétique colorante A comprenant i) de la poudre de
10 plante(s) indigofère(s) et/ou un extrait colorant de plante(s) indigofère(s) et éventuellement du
henné ii) ; au moins une étape de post-traitement E2) desdites fibres mettant en œuvre une
composition cosmétique B aqueuse dont le pH est inférieur à 7, comprenant un ou plusieurs
colorant(s) naturel(s) iii) particuliers, différent(s) du henné et des indigoïdes et iv) un ou
plusieurs agents acidifiants; la composition A étant de préférence appliquée en premier sur les
15 fibres kératiniques ; et la composition B étant appliquée sur les fibres kératiniques après
application de la composition A et (II) l'utilisation d'une composition B aqueuse acide,
comprenant un ou plusieurs colorants naturels particuliers, pour accélérer la stabilisation de la
couleur des fibres colorées à partir d'indigo et éventuellement de henné dans le temps (le jour
de la mise en œuvre du procédé de coloration) et en améliorer l'intensité, la montée de la
couleur et/ou la tenue de la couleur.

20 En effet, les colorations à partir d'indigo et éventuellement de henné sont généralement
évolutives dans le temps en terme de couleur, elles présentent une coloration jaune/vert
caractéristique le jour de l'application (c'est-à-dire le jour de la coloration). Cette couleur
« crue » peu esthétique, peu appréciée des utilisatrices de coloration) qui évoluent vers les
colorations recherchées au bout de quelque heures (48H à 1 semaines) et peuvent virer de
25 couleur dans le temps (apparition de reflets rouges violacés après généralement 2 à 3
semaines). Il existe donc un besoin de stabiliser cette coloration pour obtenir une coloration
esthétique le jour de l'application (exemple marron exempt de reflets jaune/vert) qui évolue
peu dans le temps (sans virage de couleur) et tout en respectant l'intégrité des fibres
kératiniques.

30 On connaît deux grands modes de coloration des fibres kératiniques humaines, et en
particulier les cheveux.

Le premier, appelé coloration d'oxydation ou permanente, consiste à mettre en œuvre
un ou plusieurs précurseurs de colorant d'oxydation, plus particulièrement une ou plusieurs
bases d'oxydation éventuellement associées à un ou plusieurs coupleurs.

35 Habituellement, des bases d'oxydation sont choisies parmi les ortho- ou para-
phénylènediamines, les ortho- ou para-aminophénols ainsi que des composés
hétérocycliques. Ces bases d'oxydation sont des composés incolores ou faiblement colorés
qui, associés à des produits oxydants, permettent d'accéder, par un processus de
condensation oxydative, à des espèces colorées qui restent piégées à l'intérieur de la fibre.

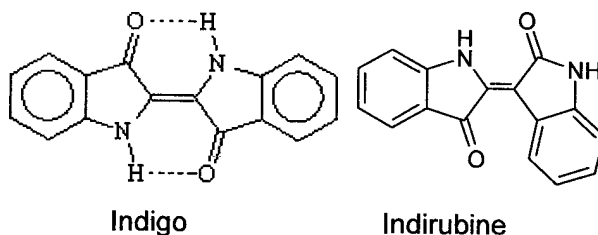
40 Bien souvent, on fait varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les

associant à un ou plusieurs coupleurs, ces derniers étant choisis notamment parmi les méta-diamines aromatiques, les méta-aminophénols, les méta-diphénols et certains composés hétérocycliques, tels que des composés indoliques.

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

Le deuxième mode de coloration, appelé coloration directe ou semi-permanente, comprend l'application de colorants directs qui sont des molécules colorées et colorantes, ayant une affinité pour les fibres. Etant donnée la nature des molécules employées, celles-ci restent plutôt en surface de la fibre et pénètrent relativement peu à l'intérieur de la fibre, comparées aux petites molécules de précurseurs de colorants d'oxydation. Les avantages principaux de ce type de coloration est de ne pas nécessiter d'agent oxydant ce qui limite la dégradation des fibres et de ne pas utiliser de colorants présentant une certaine réactivité d'où une limitation des risques d'intolérance.

Les premiers colorants capillaires étaient semi-permanents. L'un des colorants naturels les plus connus est l'indigo (voir *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, « hair preparation », point 5.2.3, 2006 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim ; 10.1002/14356007.a12 571.pub2). L'indigo continue à être utilisé pour embellir les femmes en colorant les cheveux, les ongles, ou pour colorer les tissus (jeans) cuir, la soie et la laine, etc. L'indigo [482-89-3] est un colorant naturel bleu et son isomère l'indirubine est rouge, Leurs formules brute est: $C_{16}H_{10}N_2O_2$; et leurs structures chimiques sont les suivantes :



Selon l'oxydation.suroxydation, l'isatine peut donner de l'indogotine ou de l'indirubine. (Maugard et col, 2001). La présence de ces deux isomères explique la couleur violacée de l'indigo plus ou moins marquée en fonction de la proportion respective dans le cheveu des 2 isomères formés dans le cheveu (en particulier violet à pourpre si la quantité d'indirubine augmente).

L'Indigo est issu de l'indican peut être préparé à partir de différentes plantes dites indigofères telles que *l'Indigofera tinctoria*, *l'Indigo suffruticosa*, *Polygonum tinctorium* etc (voir *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, actualisé au 17/04/2009, DOI: 10.1002/0471238961.0425051903150618.a01.pub2). Les plantes indigofères sont généralement coupées et mises à tremper dans de l'eau chaude, chauffée, fermentées et une oxydées à l'air pour libérer l'indigo de couleur bleue mauve (voir *Chem. Rev.* 2011, **111**, 2537–2561, p. 2537-2561). L'indigo est le résultat de l'hydrolyse puis de l'oxydation de l'indican (précurseur glycosylé).

Le problème est que la coloration à partir de feuille d'indigo est difficile car la cinétique

de coloration dans les fibres kératiniques est variable. De plus le processus de coloration est instable. L'indigo procure théoriquement une coloration bleue aux cheveux blancs, et une couleur « froide » de type cendrée. Néanmoins, le processus de coloration à partir d'indigo est difficile à maîtriser à cause de la réaction compétitive de formation de l'indirubine (faisant également intervenir une étape d'oxydation avec formation d'isatine de couleur jaune intermédiaire) apportant des reflets jaunes à violines complémentaires aux cheveux châtain dans le temps.

Les colorations résultant des mélanges d'indigo et de henné sont donc généralement généralement évolutives dans le temps en terme de couleur, elles présentent une coloration jaune/vert caractéristique le jour de la coloration (couleur « crue » peu esthétique, peu appréciée des consommatrices de coloration) qui évoluent vers les colorations recherchées au bout de quelque heures (48H à 1 semaines) et peuvent virer de couleur dans le temps (apparition de reflets rouges violacés après généralement 2 à 3 semaines). Il existe donc un besoin de stabiliser cette coloration pour obtenir coloration esthétique le jour de l'application (exemple marron exempt de reflets jaune/vert) qui évolue peu dans le temps (sans virage de couleur).

Pour remédier à ce problème de coloration peu esthétique le jour de la coloration et d'évolution de la couleur il est connu de « doper » la coloration en ajoutant des colorants directs pour masquer les reflets indésirables, ces colorants étant généralement employés en coloration directe tels que les colorants directs nitrés benzéniques, anthraquinoniques, nitropyridiniques, azoïques, méthiniques, azométhiniques, xanthéniques, acridiniques, aziniques ou triarylméthaniques (voir par exemple EP 0 806 199). Cette option présente l'inconvénient pour les utilisateurs de produits naturels, ou les partisans du « naturel/bio », que la coloration soit en partie réalisée à partir de colorants synthétiques. Cependant le reflet apporté le jour de l'application n'empêche pas le virage de couleur dans le temps (évolution du reflet jaune toujours présent dans la fibre, bien que masqué, vers le rouge).

Par ailleurs, les colorations obtenues à partir de l'indigo ne sont pas toujours homogènes entre la racine et la pointe ou d'une fibre à l'autre (*The Science of Hair Care*, C. Bouillon, J. Wilkinson, 2d Ed., CRC Press, Taylor & Francis Group; Boca Raton, London, p. 236-241 (2005)).

Enfin, l'indigo en tant que molécule est insoluble dans l'eau, ainsi lorsqu'on utilise un mélange d'indigo et de henné, qui lui est soluble, cela entraîne des inhomogénéités importantes de montée de la coloration entre la racine et la pointe (sélectivité).

Il existe donc un réel besoin de développer des procédés de colorations qui permettent d'obtenir des colorations puissantes, esthétiques et naturelles dès la fin de l'application, tout en respectant les propriétés cosmétiques des fibres kératiniques et qui permettent notamment d'obtenir des colorations rapides, dont la coloration obtenue ne présente pas de reflets jaune/vert qui sont jugés inesthétiques par l'utilisatrice, présentant une montée de la couleur améliorée et moins agressives pour les cheveux et dans un même temps qui résistent aux agents extérieurs (lumière, intempéries, shampooings), qui soient tenaces et/ou homogènes

tout en restant puissantes et/ou chromatiques, qui ne vire pas avec le temps (en particulier vers des reflets rouges).

Ce but est atteint par la présente invention qui a pour objet un procédé de coloration des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines, telles que les cheveux, dans lequel lesdites fibres sont traitées en plusieurs étapes, comprenant :

- au moins une étape de coloration E1) desdites fibres mettant en œuvre une composition cosmétique colorante A comprenant de la poudre et/ou extrait de plante(s) indigofère(s) i) et éventuellement du henné ii) ;

- au moins une étape de traitement E2) desdites fibres mettant en œuvre une composition cosmétique B aqueuse dont le pH est inférieur à 7, et comprenant un ou plusieurs colorant(s) naturel(s) iii) choisi(s) parmi :

- iii-i) les anthraquinones, de préférence comprenant au moins une fonction acide carboxylique, de préférence choisi parmi l'acide carminique, l'acide laccaïque A, l'acide laccaïque B, l'acide laccaïque C, l'acide laccaïque D, et/ou l'acide kermésique ;

- iii-ii) les bétalaïnes, de préférence la bétanine ;

- iii-iii) les anthocyanidines (également appelées anthocyanides, ou anthocyanidols), de préférence de formule (Vg) qui comportent au moins trois groupes hydroxy, de préférence choisies parmi la cyanidine, la delphinidine, la pelargonine, la malvidine, la péonidine, la pétunidine, et leurs mélanges ;

- iii-iv) la carthamine ;

- iii-v) les naphthoquinones comprenant au moins 2 groupes hydroxy, de préférence au moins trois groupes hydroxy, de préférence choisies parmi l'alkanine (également appelée Orcanette) et/ou la shikokine ;

- et leurs mélanges ;

et iv) un ou plusieurs agents acidifiants ;

- étant entendu que de préférence la composition A est appliquée en premier sur les fibres kératiniques ; et que la composition B est appliquée sur les fibres kératiniques après application de la composition A ;

- le procédé mettant en œuvre de préférence au moins une étape de rinçage, et/ou une étape de lavage entre l'étape de coloration mettant en œuvre la composition A et l'étape de traitement mettant en œuvre l'application de la composition B.

Ainsi, selon un mode de réalisation préféré, le procédé de coloration selon l'invention met en œuvre une première étape de coloration des fibres kératiniques via l'application d'une composition colorante A sur les fibres comprenant de la poudre et/ou extrait de plante(s) indigofère(s) et éventuellement du henné, puis une étape de traitement avec une composition B aqueuse dont le pH est inférieur à 7, comprenant un ou plusieurs colorants naturels particuliers tels que définis précédemment et un ou plusieurs agents acidifiants, c'est-à-dire *en post-traitement*.

Selon un autre mode de réalisation, le procédé de coloration selon l'invention met en œuvre une étape de traitement avec une composition B aqueuse dont le pH est inférieur à 7,

comprenant un ou plusieurs colorants naturels particuliers tels que définis précédemment et un ou plusieurs agents acidifiants, puis une étape de coloration des fibres kératiniques via l'application d'une composition colorante A sur les fibres comprenant de la poudre et/ou extrait de plante(s) indigofère(s) et éventuellement du henné.

5 L'invention a également pour objet l'utilisation d'une composition B aqueuse dont le pH est inférieur à 7, comprenant un ou plusieurs colorant(s) naturel(s) iii) particuliers, tels que définis précédemment et iv) un ou plusieurs agents acidifiants, pour accélérer la stabilisation de la couleur des fibres colorées à partir de d'indigo, et éventuellement de henné, dans le temps et améliorer l'intensité et/ou la montée de la couleur et/ou la tenue de la couleur.

10 Le procédé de coloration des fibres kératiniques selon l'invention présente l'avantage de colorer lesdites fibres notamment les fibres kératiniques humaines, en particulier les cheveux, avec des résultats de colorations naturels sans reflets jaune/vert, et/ou des colorations puissantes, chromatiques, résistantes aux lavages, la transpiration, le sébum et à la lumière et de plus durables sans altération de la fibre. De plus, les colorations obtenues à partir du
15 procédé sont homogènes de la racine à la pointe d'une fibre (faible sélectivité de coloration). Les fibres kératiniques traitées présentent de très bonnes propriétés cosmétiques, en particulier, leur intégrité est respectée avec un grand niveau de brillance.

Les compositions mises en œuvre selon l'invention sont des compositions cosmétiques i.e. qu'elles sont cosmétiquement acceptables donc convenant à l'utilisation pour l'application
20 sur les fibres kératiniques notamment pour l'application sur les fibres kératiniques humaines, tels que les cheveux.

De préférence, la composition A est obtenue en mélangeant juste avant emploi la poudre de plante(s) indigofère(s) i) et éventuellement le henné ii) avec une composition aqueuse pour obtenir une composition colorante A prête à l'emploi, de préférence sous la forme d'un
25 cataplasme.

De préférence, la composition A est une composition aqueuse.

i) poudre et/ou extrait de plante(s) indigofère(s)

30 La composition colorante A selon l'invention comprend de la poudre et/ou un extrait de plante(s) indigofère(s). (Par « extrait de plante indigofère » on entend au sens de la présente invention un « extrait colorant de plante indigofère »)

Comme plante indigofère on peut citer de nombreuses espèces issues des genres :

- *Indigofera* tel que *Indigofera tinctoria*, *Indigo suffruticosa*, *Indigofera articulata*
Indigofera arrecta, *Indigofera gerardiana*, *Indigofera argenta*, *Indigofera indica*,
35 *Indigofera longiracemosa* ;
- *Isatis* tel que *Isatis tinctoria* ;
- *Polygonum* ou *Persicaria* tel que *Polygonum tinctorium* (*Persicaria tinctoria*) ;
- *Wrightia* tel que *Wrightia tinctoria* ;
- *Calanthe* tel que *Calanthe veratrifolia* ; et
40 - *Baphicacanthus* tel que *Baphicacanthus cusia*.

De préférence la plante indigofère est du genre *Indigofera* et plus particulièrement est *Indigofera tinctoria*, *Suffruticosa* ou *argentea*, de préférence *Indigofera tinctoria*.

5 On peut utiliser tout ou partie (en particulier les feuilles notamment pour *Indigofera tinctoria*) de la plante indigofère.

La poudre plante indigofère peut être tamisée pour obtenir des particules de tailles limites supérieure correspondant aux orifices ou tailles des mailles du tamis compris particulièrement entre 35 et 80 mesh (US).

10 Selon un mode particulier de l'invention la taille des particules de la poudre plante indigofère est fine. Selon l'invention, on entend plus particulièrement une taille de particules inférieure ou égale à 500 µm. Préférentiellement la poudre est constituée de fines particules de taille comprises inclusivement entre 50 et 300 µm et plus particulièrement entre 10 et 200 µm.

15 Il est entendu que lesdites particules de plante(s) indigofère(s) ont préférentiellement une teneur en humidité comprise entre 0 à 10 % en poids, par rapport au poids total des poudres.

L'extrait de plante indigofère selon l'invention est un produit de macération dans des solvants généralement organiques de tout ou partie (en particulier les feuilles notamment pour *Indigofera tinctoria*) de la plante indigofère.

20 La poudre de plante indigofère selon l'invention est un produit naturel provenant des plantes indigofères, réduit par broyage ou autres moyens mécaniques, en fines particules.

De préférence, on utilise une poudre de plante(s) indigofère(s)

25 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition A se présente sous la forme d'une composition solide, de préférence pulvérulente, de préférence anhydre. Selon ce mode de réalisation, la poudre de plante(s) indigofère(s) est de préférence présente dans la composition A en une teneur variant de 10 à 99 % en poids, par rapport au poids total de la composition A, plus particulièrement variant de 20 à 90% en poids, préférentiellement variant de 20 à 80 % en poids.

30 Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, la composition A est obtenue en mélangeant juste avant emploi (c'est-à-dire extemporanément) la poudre et/ou extrait de plante(s) indigofère(s) i) et éventuellement le henné ii) avec de l'eau ou avec une composition aqueuse pour obtenir une composition colorante A prête à l'emploi, de préférence sous la forme d'un cataplasme.

35 Selon ce mode de réalisation, la poudre et/ou extrait de plante(s) indigofère(s) est présente dans la composition A de préférence en une teneur variant de 0,5 à 50 % en poids, par rapport au poids total de la composition A, lorsque la composition A est aqueuse, plus particulièrement variant de 1 à 40 % en poids, préférentiellement variant de 5 à 30 % en poids.

40 Selon un mode de réalisation particulièrement préféré la composition A lorsqu'elle est prête à l'emploi comprend de l'eau.

Elle est donc alors de préférence aqueuse. Par « prête à l'emploi » on entend une

composition prête à être appliquée directement sur les fibres kératiniques.

5 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition A de l'invention peuvent contenir également un ou plusieurs tensioactif(s) de préférence anionique(s) ou non ionique(s).

La composition A prête à l'emploi appliquée sur les fibres kératiniques selon le procédé de l'invention est de préférence issu du mélange entre de la poudre et/ou extrait de plante(s) indigofère(s) i) sous forme compacte ou non, éventuellement du henné ii), et d'une composition aqueuse, de préférence d'eau.

10 De préférence la composition A prête à l'emploi appliquée sur les fibres kératiniques selon le procédé de l'invention se présente sous forme d'un cataplasme.

De préférence, la composition colorante A prête à l'emploi comprend une teneur en eau allant de 10% à 99% en poids, plus particulièrement de 20% à 98% en poids, mieux de 40% à 95% en poids par rapport au poids de la composition A prête à l'emploi.

15 Pour ce faire i) la poudre et/ou extrait de plante(s) indigofère(s), éventuellement le henné ii) et éventuellement les composés additionnels tels que décrits précédemment, sont mélangé(s) à une composition aqueuse comprenant de l'eau, pour obtenir un cataplasme de consistance onctueuse et agréable correspondant à la composition A prête à l'emploi. Lorsque la poudre de plante(s) indigofère(s) est compacte, elle est émiettée dans la composition aqueuse, et préférentiellement la composition compacte est émiettée dans l'eau.

Henné ii)

La composition colorante A) selon l'invention comprend de préférence du henné ii).

25 Selon la présente invention, par « henné » on entend une poudre de plante à henné et/ou un extrait colorant de plante à henné, de préférence de plante à henné telle que *Lawsonia alba* ou *Lawsonia inermis*. La poudre et/ou l'extrait colorant de plante à henné comprend notamment la lawsone et/ou l'un de ses précurseurs glucosylés.

De préférence, le henné utilisé selon la présente invention est sous forme de poudre.

30

Il est entendu que la « poudre de henné » (et la « poudre de plante indigofère » est différente d'un extrait). En effet un extrait est un produit de macération dans des solvants généralement organiques, alors que la poudre selon l'invention est un produit naturel provenant des plantes de henné ou indigofères, réduit par broyage ou autres moyens mécaniques, en fines particules.

35

De préférence le henné utilisé dans l'invention est du henné rouge (*Lawsonia inermis*, *alba*). La lawsone [83-72-7] (CI Natural Orange 6 ; CI 75420) aussi connue sous le nom de isojuiglone, peut se trouver dans les arbustes de Henné (*Lawsonia alba*, *Lawsonia inermis*). De préférence le henné se trouve sous forme de poudre. La poudre de henné peut être tamisée pour obtenir des particules de tailles limites supérieure correspondant aux orifices ou

40

tailles des mailles du tamis compris particulièrement entre 35 et 80 mesh (US). Selon un mode particulier de l'invention la taille des particules de la poudre de henné est fine. Selon l'invention, on entend plus particulièrement une taille de particules inférieure ou égale à 500 μm . Préférentiellement la poudre est constituée de fines particules de taille comprises inclusivement entre 10 et 300 μm et plus particulièrement entre 50 et 250 μm . Il est entendu que lesdites particules de henné ont préférentiellement une teneur en humidité comprise entre 0 à 10 % en poids, par rapport au poids total des poudres.

De préférence lesdites particules de henné sont issues des feuilles de henné.

Comme indiqué précédemment, selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition A se présente sous la forme d'une composition solide, de préférence pulvérulente, de préférence anhydre. Selon ce mode de réalisation, le henné est de préférence présent dans la composition A en une teneur variant de 5 à 99 % en poids, par rapport au poids total de la composition A, plus particulièrement variant de 10 à 60 % en poids, préférentiellement variant de 15 à 40 % en poids, en particulier lorsque la composition A est anhydre.

Comme indiqué précédemment, selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, la composition A est obtenue en mélangeant juste avant emploi (c'est-à-dire extemporanément) la poudre de plante(s) indigofère(s) i) et le henné ii) (lorsqu'il est présent) avec de l'eau ou avec une composition aqueuse pour obtenir une composition colorante A prête à l'emploi, de préférence sous la forme d'un cataplasme.

Selon ce mode de réalisation, le henné est présent dans la composition A de préférence en une teneur variant de 0,1 à 30 % en poids, par rapport au poids total de la composition A, lorsque la composition A est aqueuse, plus particulièrement variant de 0,15 à 20 % en poids, préférentiellement variant de 0,2 à 10 % en poids.

De façon préférée, lorsque le procédé de coloration selon l'invention met en œuvre du henné, alors la poudre et/ou l'extrait de plante indigofère i) et le henné ii) sont présents dans la composition A dans un rapport pondéral i) / ii) variant de 0,1 à 95 de préférence de 0,5 à 50, mieux de 1 à 10 .

Composition B :

La composition B mise en œuvre selon l'invention est une composition aqueuse, dont le pH est inférieur à 7. De préférence, le pH de la composition B est inférieur à 6 de préférence inférieur à 5,0.

De préférence le pH de la composition B mise en œuvre selon l'invention présente un pH compris inclusivement entre 0,5 et 5; plus particulièrement compris entre 0,5 et 4,5 ; de préférence entre 2 et 4.

La composition B selon l'invention comprend iv) un ou plusieurs agents acidifiants, de préférence choisis parmi les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique,

l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique les acides alpha hydroxy carboxyliques (AHA) comme l'acide citrique, l'acide lactique ; et leurs mélanges.

En particulier, le pH de la composition B peut être ajusté à la valeur désirée au moyen des agents acidifiants tels que décrits ci-dessus ou bien encore à l'aide de systèmes tampons classiques.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition (A) comprend au moins un acide, de préférence choisi parmi les acides minéraux qui sont de préférence choisis parmi les acides chlorhydrique, phosphorique et sulfurique et leurs sels conjugués, en particulier l'acide phosphorique et ses sels.

De préférence la composition (B) comprend un système tampon inorganique comprenant un mélange d'au moins un acide minéral (inorganique) et de sa base conjuguée, à savoir le sel inorganique dudit acide inorganique. De préférence la composition (B) comprend un système tampon inorganique comprenant un mélange d'au moins l'acide phosphorique (H_3PO_4) et au moins un sel de phosphate inorganique, en particulier choisi parmi le potassium dihydrogen phosphate KH_2PO_4 , le sodium dihydrogen phosphate NaH_2PO_4 , le dipotassium hydrogen phosphate K_2HPO_4 , le disodium hydrogen phosphate Na_2HPO_4 , le potassium hydrogen phosphate K_3PO_4 , le sodium phosphate Na_3PO_4 et leurs mélanges.

Le ou les agent(s) acidifiant(s) iv) tels que définis précédemment représentent de préférence de 0,001% à 15 % en poids du poids de la composition B. Plus particulièrement de 0,005 % à 10 % en poids, par rapport au poids de la composition B mieux de 0.5 à 5%.

De préférence, le ou les agents acidifiant(s) iii) sont présents dans la composition B aqueuse, dans une concentration comprise inclusivement entre 0,1 M et 1 M, tel que 0,5 M.

Colorants naturels iii) présents dans la composition B :

La composition B mise en œuvre selon l'invention comprend un ou plusieurs colorant(s) naturel(s) iii) choisis parmi :

- iii-i) les anthraquinones, de préférence comprenant au moins une fonction acide carboxylique, de préférence choisies parmi l'acide carminique, l'acide laccaïque, et/ou l'acide kermésique,
- iii-ii) les bétalaïnes, de préférence la bétanine
- iii-iii) les anthocyanidines (également appelées anthocyanides, ou anthocyanidols) de préférence de formule (Vg) qui comportent au moins trois groupes hydroxy, de préférence choisies parmi la cyanidine, la delphinidine, la pelargonine, la malvidine, la péonidine, la pétunidine, et leurs mélanges ;
- iii-iv) la carthamine
- iii-v) les naphthoquinones comprenant au moins 2 groupes hydroxy, de préférence au moins trois groupes hydroxy, de préférence choisies parmi l'alkanine (également

appelée Orcanette) et/ou la shikokine ;

- et leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, le ou les colorants naturels iii) sont choisis parmi les anthraquinones comprenant au moins deux groupements hydroxyles, de préférence choisis parmi l'alizarin, xanthopurpurine, rubiadine, lucidine, munjistin, anthragallol, purpurine, pseudopurpurine, morindone, et leurs mélanges, de préférence au moins trois groupe hydroxyles, de préférence choisis parmi l'anthragallol, la purpurine, la pseudopurpurine, la morindone, la munjistin, et leurs mélanges.

De préférence, la ou les anthraquinones sont des colorants qui absorbent dans le rouge.

Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention le ou les colorants naturels iii) sont des composés comprenant au moins une fonction acide carboxylique.

De façon préférée, selon ce mode de réalisation, les colorants naturels iii) sont de préférence choisis parmi :

- iii-i) les anthraquinones, de préférence comprenant au moins une fonction acide carboxylique, de préférence choisi parmi l'acide carminique, l'acide laccaïque A, l'acide laccaïque B, l'acide laccaïque C, l'acide laccaïque D, la pseudopurpurine, la munjistin et/ou l'acide kermésique,
- iii-ii) les bétalaïnes, de préférence la bétanine ;
- et leurs mélanges.

Selon un autre mode de réalisation avantageux de l'invention, le ou les colorants naturels iii) sont choisis parmi :

- iii-iii) les anthocyanidines (également appelées anthocyanides, ou anthocyanidols) de préférence de formule (Vg) qui comportent au moins trois groupes hydroxy, de préférence choisies parmi la cyanidine, la delphinidine, la pelargonine, la malvidine, la péonidine, la pétunidine, et leurs mélanges ;

Parmi les colorants naturels mis en œuvre selon l'invention, on inclut les composés qui peuvent être présents dans la nature et qui sont reproduits par (hémi)synthèse chimique.

Le ou les colorant(s) naturels selon l'invention peut(en)t être salifié(s) ou non. Ils peuvent également se trouver sous forme d'aglycone (sans sucre liés) ou sous forme de composés glycosylés.

Par radical « glycosyle », on entend un radical issu d'un mono ou polysaccharide.

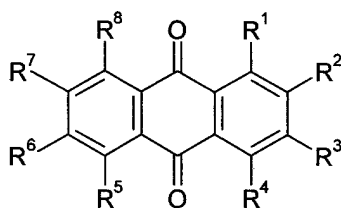
Les colorants naturels selon l'invention peuvent se présenter sous forme de poudres ou de liquides. De préférence, les colorants naturels de l'invention se présentent sous forme

des poudres.

De préférence, les colorants naturels mis en œuvre selon l'invention dans la composition B présentent une longueur d'onde d'absorption λ_{\max} comprise entre 625 et 750 nm ou entre 300 et 470 nm, mieux entre 625 et 750 nm.

De préférence les colorants de l'invention sont des colorants qui absorbent dans le rouge i.e. à une longueur d'onde d'absorption qui est comprises dans la gamme particulièrement comprise entre 300 et 470 nm, ou le violet entre 625 et 750 nm des rouge-orangé, de préférence des rouges.

En particulier, selon un premier mode de réalisation préféré de l'invention, le ou les colorants naturels iii) sont des anthraquinones, de préférence comprenant au moins une fonction acide carboxylique, de préférence choisies parmi ceux de formule (A1) suivante, comprenant au moins une fonction acide carboxylique :



(A1)

ainsi que leurs formes tautomères et/ou mésomères, leurs stéréoisomères, leurs sels d'addition avec un acide ou une base cosmétiquement acceptable, et leurs solvates tels que les hydrates ;

formules (A1) dans laquelle :

- R^1 et R^8 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, ou alkyle tel que méthyle ;
- R^2 représente un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, carboxy $-C(O)OH$ ou carboxylate $-C(O)O^-$, Q^+ avec Q^+ représentant un métal alcalin ou alcalino-terreux tel que potassium ou calcium;
- R^3 représente un i) atome d'hydrogène, ii) un groupe hydroxy, ou un groupe iii) aryle éventuellement substitué, de préférence un groupe phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi a) hydroxy, b) amino, c) (C_1-C_6) alkyle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi hydroxy, carboxy et (C_1-C_4) alkylcarbonylamino ;
- R^4 représente un atome d'hydrogène, ou un groupe hydroxy ;
- R^5 représente un atome d'hydrogène, ou un groupe hydroxy, carboxy ou carboxylate $-C(O)O^-$, Q^+ avec tel que défini précédemment ;
- R^6 représente un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, $-O^-$, Q^+ avec Q^+ tel que défini

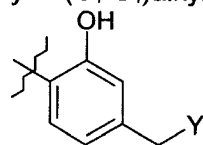
précédemment, carboxy ou carboxylate $-C(O)O^-$, Q^+ avec Q^+ tel que défini précédemment ;


- R^7 représente un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy ou un radical glycosyle de préférence glucose.

5 •

Préférentiellement les colorants de l'invention sont de formule (A1) et en particulier, pris ensemble ou séparément dans laquelle:

- R^1 représente un groupe hydroxy, ou (C_1-C_4) alkyle ;
- 10 ▪ R^2 , R^4 et R^8 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe hydroxy ;
- R^3 représente un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, ou un groupe phényle substitué éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi hydroxy, carboxy et (C_1-C_4) alkylcarbonylamino tel que :



avec Y représentant un groupe choisi parmi :
 $-CH(NH_2)-C(O)OH$, $-CH_2-OH$, $-NH-C(O)-CH_3$; et 
 le point d'accroche au reste de la molécule.

- 15 • R^5 et R^6 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, ou un groupe hydroxy, carboxy $-C(O)OH$ ou carboxylate $-C(O)O^-$, Q^+ avec Q^+ représentant un métal alcalin ou alcalino-terreux tel que potassium ou calcium ; et
- R^7 représente un atome d'hydrogène ou un groupe hydroxy.

20 Selon un mode de réalisation le ou les colorants de l'invention sont de formule (A1) :

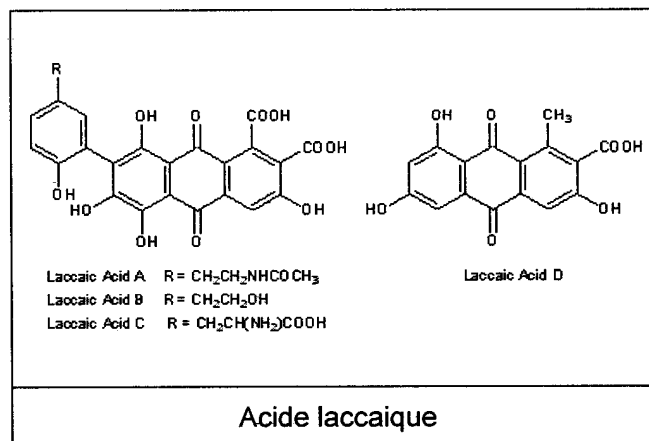
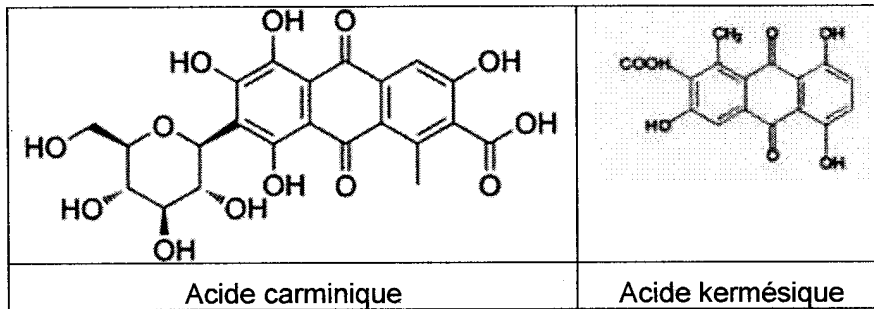
et en particulier, pris ensemble ou séparément dans laquelle,

- R^1 représente un groupe (C_1-C_4) alkyle ;
- 25 ▪ R^2 , représente un groupe carboxy ou carboxylate $-C(O)O^-$, Q^+ avec Q^+ représentant un métal alcalin ou alcalino-terreux tel que potassium ou calcium ;
- R^3 et R^8 représentent un groupe hydroxy ;
- R^4 représente un atome d'hydrogène ou un groupe hydroxy, de préférence hydrogène ;
- R^6 , représente un groupe hydroxy, $-O^-$, Q^+ avec Q^+ tel que défini précédemment ; et
- 30 • R^7 représente un atome d'hydrogène ou un radical glycosyle tel que glucose.

De façon particulièrement préférée, les colorants naturels iii) sont choisis parmi les anthraquinones, de préférence comprenant au moins une fonction acide carboxylique, de préférence choisies parmi l'acide carminique, l'acide laccaïque A, l'acide laccaïque B, l'acide

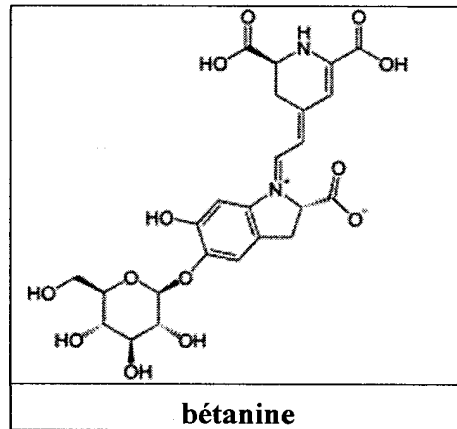
laccaïque C, l'acide laccaïque D (aussi appelé acide Flavokermesic), la pseudopurpurine, la munjistin, et leurs mélanges ; de préférence parmi l'acide carminique, l'acide laccaïque A, l'acide laccaïque B, l'acide laccaïque C, l'acide laccaïque D, de préférence parmi l'acide laccaïque D et/ou l'acide kermésique.

5 Les structures de ces composés sont les suivantes :



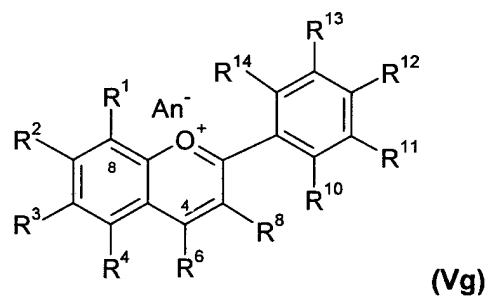
De préférence, les colorants naturels iii) sont choisis parmi l'acide carminique, l'acide laccaïque D ou l'acide kermésique, la pseudopurpurine et le munjistin et leurs mélanges.

10 Selon un deuxième mode de réalisation avantageux de l'invention, le ou les colorants naturels iii) sont choisis parmi les bétalaïnes, de préférence la bétanine. Les bétalaïnes sont des colorants issus de la betterave rouge.



Selon un troisième mode de réalisation avantageux de l'invention le ou les colorants naturels iii) sont choisis parmi les anthocyanidines (également appelées anthocyanides, ou anthocyanidols) de préférence de formule (Vg) qui comportent au moins trois groupes hydroxy, de préférence choisies parmi le cyanidol, la cyanidine, la delphinidine, la pelargonine, la malvidine, la péonidine, la pétunidine, l'aurantinidine, la lutéolinidine, et leurs mélanges, leurs hétérosides comme les dihydroxyanthocyanes (ou dihydroxyanthocyanosides, ou anthocyanines sur le modèle anglais), leurs oligomères et polymères comme les proanthocyanines ; de préférence anthocyanidols et notamment les extraits de cassis, myrtille, raisins, raisin, chou rouge, sureau, carotte noire, riz noir.; de préférence choisis parmi la cyanidine, la delphinidine, la pelargonine, la malvidine, la péonidine, la pétunidine, et leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention le ou les colorants naturels iii) sont choisis parmi les anthocyanidines (également appelées anthocyanides, ou anthocyanidols) de formule (Vg) suivante qui comportent de préférence au moins trois groupes hydroxy :



formule (Vg) dans laquelle:

- $R^1, R^2, R^3, R^4, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}$ et R^{14} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, d'halogène, ou un groupe choisi parmi i) hydroxy, ii) (C₁-C₆)alkyle, iii) (C₁-C₆)alcoxy, iv) (C₁-C₆)alkylthio, v) carboxyle, vi) carboxylate d'alkyle ou alcoxycarbonyle, vii) amino éventuellement substitué, viii) alcényle linéaire ou ramifié éventuellement substitué, ix)

cycloalkyle éventuellement substitué, x) aryle éventuellement substitué, xi) un groupe contenant un ou plusieurs atomes de silicium, xii) (di)((hydroxy)(C₁-C₆)alkyl)amino, xiii) glucosyl, xiv) R-Z-C(X)-Y- avec R représentant un atome d'hydrogène, un groupe (C₁-C₆)alkyle ou aryle éventuellement substitué notamment par au moins un groupe hydroxy tel que 3,4,5-trihydroxyphényle ; Y et Z, identiques ou différents, représentent une liaison, ou un atome d'oxygène, de soufre ou un groupe -N(R')- avec R' représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₆)alkyle, Y pouvant également représenter un groupe (C₁-C₆)alkylène ; X représentant un atome d'oxygène, de soufre, ou N-R'' avec R'' représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₆)alkyle ;

- 10 • R⁶ et R⁸, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, ou un groupe choisi parmi un groupement hydroxy, un groupe (C₁-C₆)alkyle, ou un groupe R-Z-C(X)-Y- tel que défini précédemment,
- ou alors le motif (V) constitue l'unité polymérique d'un polyphénol qui sera reliée aux autres unités dudit polyphénol par les positions 4, 6 ou 8 du cycle chromane auquel cas R¹, ou R³ et R⁶ forment une liaison covalente avec les autres unités dudit polyphénol ;

15 étant entendu qu'au moins trois radicaux des composés de formule (Vg) choisis parmi R¹, R², R³, R⁴, R⁸, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³ et R¹⁴, représentent un groupe hydroxy ;

le composés de formule (Vg) étant cationique et il lui est associé un contre ion An⁻ anionique, organique ou minéral, tel que halogénure.

20 de préférence, les radicaux R¹, R⁶, R¹⁴ et R¹⁰ représentant un atome d'hydrogène.

De préférence le groupe R-Z-C(X)-Y- des composés de formule (V) représente un 3,4,5-trihydroxyphényl-1-carbonyloxy (-O-gallate). De préférence les radicaux R¹, R², R³, R⁴, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³ et R¹⁴ sont choisis parmi l'atome d'hydrogène, et les groupes hydroxy, glycosyloxy, et alcoxy.

30 Selon un mode de réalisation particulièrement préféré de l'invention, les colorants naturels iii) sont des anthocyanidines de formule Vg, dans laquelle les radicaux R¹, R⁶, R¹⁴ et R¹⁰ représente un atome d'hydrogène.:

Les autres radicaux R², R³, R⁴, R⁸, R¹³, R¹² et R¹¹ comportant au moins 4 au moins 4 fonctions hydroxys et/ou alcoxy (de préférence methoxy), mieux au moins 5 fonctions hydroxys et/ou methoxy

35 Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, les colorants naturels iii) sont des anthocyanidines de formule Vg choisies parmi les composés cités dans le tableau ci-dessous et leurs mélanges.

	R2	R3	R4	R8	R13	R12	R11	R1, R6, R14 et R10
Cyanidine	-OH	-H	-OH	-OH	-OH	-OH	-H	-H
Delphinidine	-OH	-H	-OH	-OH	-OH	-OH	-OH	-H
Malvidine	-OH	-H	-OH	-OH	-OCH ₃	-OH	-OCH ₃	-H
Péonidine	-OH	-H	-OH	-OH	-OCH ₃	-OH	-H	-H
Pétunidine	-OH	-H	-OH	-OH	-OCH ₃	-OH	-OH	-H
Rosinidin	-OCH ₃	-H	-OH	-OH	-OCH ₃	-OH	-H	-H
Pulchellinidin	-OH	-H	-OCH ₃	-OH	-OH	-OH	-OH	-H
Europinidin	-OH	-H	-OCH ₃	-OH	-OCH ₃	-OH	-OH	-H
Hirsutidin	-OCH ₃	-H	-OH	-OH	-OCH ₃	-OH	-OCH ₃	-H
Capensinidin	-OH	-H	-OCH ₃	-OH	-OCH ₃	-OH	-OCH ₃	-H
Carajurin	-OH	-OH	-OCH ₃	-H	-H	-OCH ₃	-H	-H
Arrabidin	-OH	-OH	-OCH ₃	-H	-H	-OH	-H	-H
3-hydroxyarrabidin	-OH	-OH	-OCH ₃	-H	-OH	-OH	-H	-H
6-hydroxydelphinidin	-OH	-OH	-OH	-OH	-OH	-OH	-OH	-H

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, les colorants naturels iii) sont des anthocyanidines choisies parmi la cyanidine, la delphinidine, la malvidine, la péonidine, la pétunidine, et leurs mélanges.

5 Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, les colorants naturels iii) sont choisis parmi les anthocyanidines choisies parmi la delphinidine, la malvidine, la pétunidine, et leurs mélanges.

10 Selon un quatrième mode de réalisation avantageux de l'invention, le ou les colorants naturels iii) sont choisis parmi la carthamine.

Selon un cinquième mode de réalisation avantageux de l'invention, le ou les colorants naturels iii) sont choisis parmi les naphthoquinones comprenant au moins 2 groupes hydroxy, de préférence au moins trois groupes hydroxy, de préférence choisies parmi l'alkanine (également appelée Orcanette) et/ou la shikokine.

15 Selon un mode de réalisation préféré, les colorants naturels iii) sont mis en œuvre selon la présente invention sont des polyphénols (et/ou des extraits riches en polyphénols).

Par « polyphénol » on entend un composé comprenant dans sa structure plusieurs fonctions hydroxyles portés sur un ou plusieurs cycles aromatiques carbonés à 6 chaînons.

20 Selon ce mode de réalisation, le ou les colorants naturels iii) mis en œuvre selon la

présente invention sont des polyphénols choisis parmi :

- iii-i) les anthraquinones, de préférence comprenant au moins une fonction acide carboxylique, de préférence choisi parmi l'acide carminique, l'acide laccaïque A, l'acide laccaïde B, l'acide laccaïque C, l'acide laccaïque D, et/ou l'acide kermésique,
- 5 - iii-ii) les bétalaïnes, de préférence la bétanine ;
- iii-iii) les anthocyanidines (également appelées anthocyanides, ou anthocyanidols) de formule **(Vg)** qui comportent au moins trois groupes hydroxy, de préférence choisies parmi la cyanidine, la delphinidine, la malvidine, la péonidine, la pétunidine, et leurs mélanges ;
- 10 - iii-iv) la carthamine ;
- et leurs mélanges ;

Selon un autre mode de réalisation avantageux de l'invention le ou les colorants naturels iii) sont des composés comprenant au moins une fonction acide carboxylique.

- 15 De façon préférée, selon ce mode de réalisation, les colorants naturels iii) sont choisis parmi :
- iii-i) les anthraquinones, de préférence comprenant au moins une fonction acide carboxylique, de préférence choisi parmi l'acide carminique, l'acide laccaïque A, l'acide laccaïque B, l'acide laccaïque C, l'acide laccaïque D, la pseudopurpurine et la munjistine et/ou l'acide kermésique;
 - 20 - iii-ii) les bétalaïnes, de préférence la bétanine ;
 - et leurs mélanges.

De façon préférée, le ou les colorant(s) naturel(s) iii) choisis parmi :

- 25 - les anthraquinones, de préférence comprenant au moins une fonction acide carboxylique, de préférence choisies parmi l'acide carminique, l'acide laccaïque A, l'acide laccaïde B, l'acide laccaïque C, l'acide laccaïque D, la pseudopurpurine et la munjistine
- la bétanine

30 De façon préférée, le ou les colorant(s) naturel(s) iii) choisis parmi :

- iii-i) les anthraquinones, de préférence comprenant au moins une fonction acide carboxylique, de préférence choisies parmi l'acide carminique, l'acide laccaïque A, l'acide laccaïde B, l'acide laccaïque C, l'acide laccaïque D, la pseudopurpurine et la munjistine et/ou l'acide kermésique
- 35 - iii-ii) la bétanine ;
- et leurs mélanges.

De façon encore plus préférée, le ou les colorant(s) naturel(s) iii) choisis parmi :

- iii-i) les anthraquinones, de préférence comprenant au moins une fonction acide carboxylique, de préférence choisies parmi l'acide carminique, l'acide laccaïque A, l'acide laccaïde B, l'acide laccaïque C, l'acide laccaïque D, la pseudopurpurine et la munjistine et/ou l'acide kermésique.

5

Dans le cadre de la présente invention, le ou les colorants naturels iii) « pur » sont présents dans la composition B en quantité totale allant de 0,05 à 25 % en poids du poids total de la composition colorante, en particulier allant de 0,1 à 10 % en poids du poids total de la composition colorante, préférentiellement de 0,5 à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition B.

10

En ce qui concerne les extraits iii), la teneur dans la composition B contenant le ou les extrait(s) tel(s) quel(s) est comprise de préférence entre 0,1 et 20 % en poids, par rapport au poids de la composition B, plus préférentiellement de 0,5 à 5 % en poids.

15 **Les Solvants organiques :**

Les compositions A et/ou B telles que définies précédemment peuvent comprendre un ou plusieurs solvant(s) organique(s). A titre de solvant organique, on préfère 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, l'hexylène glycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol.

20

Les solvants organiques sont présents dans des proportions de préférence comprises entre 0,1 et 20 % en poids environ par rapport au poids total de la composition considérée, et encore plus préférentiellement entre 0,5 et 10 % en poids environ.

25

Huiles

Les compositions A et/ou B telles que définies précédemment peuvent comprendre une ou plusieurs huiles, identiques ou différentes.

Par « huile » on entend un « corps gras » qui est liquide à température ambiante (25 °C), et à pression atmosphérique (760 mm Hg) ; la viscosité à 25 °C est de préférence inférieure à 1200 cps mieux inférieure à 500 cps (définie par exemple à partir du plateau newtonien déterminée à l'aide d'un rhéomètre ARG2 de TA Instruments équipé d'un mobile de géométrie cone plan d'un diamètre de 60 mm et d'un angle de 2 degrés sur une plage de contrainte de cisaillement allant de 0.1 Pa à 100 Pa)

35

Par « corps gras », on entend, un composé organique insoluble dans l'eau à température ordinaire (25 °C) et à pression atmosphérique (760 mm de Hg) (solubilité inférieure à 5% et de préférence à 1% encore plus préférentiellement à 0,1%). Ils présentent dans leur structure au moins une chaîne hydrocarbonée comportant au moins 6 atomes de carbone 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

40

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.

5 On entend par « *huile non siliconée* » une huile ne contenant pas d'atome de silicium (Si) et une « *huile siliconée* » une huile contenant au moins un atome de silicium.

10 Plus particulièrement, les huiles sont choisies parmi les huiles non siliconées et en particulier les hydrocarbures et en C₆-C₁₆ ou à plus de 16 atomes de carbone et en particulier les alcanes ; les huiles d'origine animale ; les huiles triglycérides d'origine végétale ; les huiles essentielles ; les glycérides ou huiles fluorées d'origine synthétique, les alcools gras ; les esters d'acide gras et/ou d'alcool gras différents des triglycérides, les amides d'acides gras et les huiles siliconées.

De préférence, les huiles ne sont pas des éthers oxyalkylénés ou glycérolés.

De préférence, les huiles ne comprennent pas de motif oxyalkyléné en C₂-C₃ ni de motif glycérolé.

15 De préférence les huiles ne sont pas des acides gras qui sous forme salifiée donnent des savons hydrosolubles.

Les huiles utilisables comme deuxième ingrédient b) dans la composition A ou B conformément à l'invention peuvent être des silicones.

20 Les silicones peuvent être volatiles ou non, cycliques, linéaires ou ramifiées, modifiées ou non par des groupements organiques, ayant une viscosité de 5.10⁻⁶ à 2,5 m²/s à 25 °C et de préférence 1.10⁻⁵ à 1 m²/s.

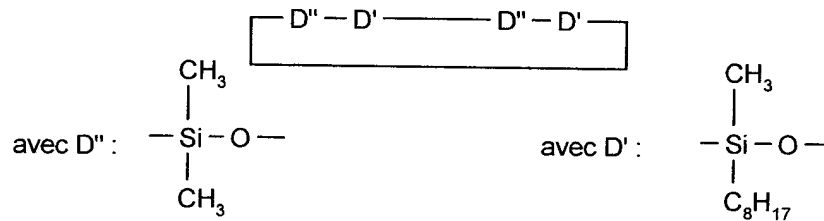
25 De préférence, la silicone est choisie parmi les polydialkylsiloxanes, notamment les polydiméthylsiloxanes (PDMS), et les polysiloxanes organo-modifiés comportant au moins un groupement fonctionnel choisi parmi les groupements poly(oxyalkylène), les groupements aminés et les groupements alcoxy.

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

30 Lorsqu'elles sont volatiles, les silicones 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.

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



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 $5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ 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".

On utilise de préférence des polydialkylsiloxanes non volatiles, des gommes et des résines de polydialkylsiloxanes, des polyorganosiloxanes modifiés par les groupements organofonctionnels ci-dessus ainsi que leurs mélanges.

Ces silicones sont 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.

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 viscosité $60\,000 \text{ mm}^2/\text{s}$;
- les huiles VISCASIL® de GENERAL ELECTRIC et certaines huiles des séries SF (SF 96, SF 18) de GENERAL ELECTRIC.

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

Les compositions A et/ou B telles que définies précédemment peuvent comprendre une ou plusieurs huiles, choisies parmi les alcools gras, amides d'acides gras et esters d'acides gras sous forme d'huiles.

Il est rappelé qu'au sens de l'invention, les alcools, esters et acides gras présentent plus

particulièrement au moins un groupement hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, comprenant 6 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.

Plus précisément, ces derniers peuvent représenter un ester d'alcool en C₁-C₁₀ et d'acide gras en C₆-C₃₀ tel que R-C(O)-O-R' avec R représentant un groupe alkyle en C₆-C₃₀, linéaire ou ramifié, alkényle en C₆-C₃₀, linéaire ou ramifié, comprenant une ou deux insaturations, et R' représentant un groupe alkyle en C₁-C₁₀, linéaire ou ramifié.

Préférentiellement R représente un groupe alkyle linéaire en C₁₀-C₂₀ et R' représente un groupe alkyle en C₁-C₆ de préférence ramifié tel que le myristate d'isopropyle.

Selon une autre variante avantageuse l'ingrédient ii) représente un ou plusieurs amides d'acide gras en C₆-C₃₀ et d'amine primaire ou secondaire en C₁-C₁₀, de préférence d'amine primaire, tel que ceux de formule R''-C(O)-N(R_a)-R''' avec R'' représentant un groupe alkyle en C₆-C₃₀, linéaire ou ramifié, alkényle en C₆-C₃₀, linéaire ou ramifié, comprenant une ou deux insaturations, pouvant être substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy, ou (di)(C₁-C₆)(alkyl)amino, et R''' représentant un groupe alkyle en C₁-C₁₀, linéaire ou ramifié, R_a représentant un atome d'hydrogène ou une groupe alkyle tel que défini pour R'''. De préférence R'' représente un groupe alkényle en C₁₄-C₂₀, R_a représente un atome d'hydrogène et R''' représente un groupe alkyle en C₁-C₆ éventuellement substitué par (di)(C₁-C₄)(alkyl)amino tel que l'oléyl amidopropyl diméthyl amine.

En ce qui concerne les alcanes en C₆-C₁₆, ces derniers sont linéaires, ramifiés, éventuellement cycliques. A titre d'exemple, on peut citer l'hexane, le dodécane, les isoparaffines comme l'isohexadécane, l'isodécane. Les hydrocarbures linéaires ou ramifiés de plus de 16 atomes de carbone, peuvent être choisis parmi les huiles de paraffine, la vaseline, l'huile de vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que Parléam®, le squalane, le squalène et leurs mélanges,

Parmi les hydrocarbures, on peut citer le perhydrosqualène végétal raffiné commercialisé sous la dénomination fitoderm par la société Cognis ; le squalane végétal commercialisé par exemple sous la dénomination Squalive par la société Biosynthis.

On peut aussi mentionner les composés suivants :

- un mélange d'alcanes ramifiés en C₁₅-C₁₆, par exemple celui qui est commercialisé par la société SEPPIC sous la dénomination EMOGREEN L15 ;
- un mélange d'alcanes linéaires et/ou ramifiés en C₁₃-C₁₅, par exemple celui qui est commercialisé par la société SEPPIC sous la dénomination EMOSMART L15.

Parmi les huiles animales on peut citer le perhydrosqualène.

Parmi les triglycérides d'origine végétale ou synthétique, on peut citer 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 Stearineries 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 .

Parmi les huiles fluorées on peut citer 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.

Parmi les huiles essentielles contenue dans la composition de l'invention, on peut citer celles mentionnées dans *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (« Flavors and Fragrances », Karl-Georg Fahlbusch et al., Published Online: 15 JAN 2003, DOI: 10.1002/14356007.a11_141).

De préférence la ou les huiles de l'invention sont non siliconées. On entend par « huile non siliconée » une huile ne contenant pas d'atome de silicium (Si) et une « huile siliconée » une huile contenant au moins un atome de silicium.

Selon une variante de l'invention, la ou les huiles sont choisies parmi les alcanes en C₆-C₁₆, les hydrocarbures à plus de 16 atomes de carbone, les polydécènes, les esters liquides d'acide gras et/ou d'alcool gras, les alcools gras liquides ou leurs mélanges.

Mieux encore les huiles sont choisies parmi l'huile de vaseline et les alcanes en C₆-C₁₆, les polydécènes, les hydrocarbures à plus de 16 atomes de carbone .

Dans cette variante de préférence, la ou les huiles sont choisies parmi les huiles minérales telles que l'huile de vaseline, le squalane, le squalène .

Selon un autre mode tout particulièrement préféré de l'invention les huiles sont choisies parmi les huiles d'origine naturelle plus particulièrement les huiles d'origine végétale préférentiellement choisies parmi les huiles de jojoba, de babassu, de tournesol, d'olive, de noix de coco, de noix du Brésil, de marula, de maïs, d'argan, de soja, de courge, de pépins de raisin, de lin, de sésame, de noisette, d'abricot, de macadamia, d'arara, de coriandre, d'amande, de ricin, d'avocat, l'huile de beurre de karité ainsi que l'huile de colza, bourrache, onagre, grenade, mangue, palme, graine de coton et l'huile de coprah, et leurs mélanges.

Plus particulièrement les compositions A, et/ou B peuvent contenir un ou plusieurs huiles

d'origine végétale de préférence choisies parmi l'huile d'avocat, l'huile d'olive, l'huile de coco, l'huile de coprah, l'huile d'argan et l'huile de tournesol ; plus préférentiellement la ou les huiles de l'invention sont choisies parmi les huiles de coprah, et leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation préféré, les compositions A, et/ou B peuvent contenir un ou plusieurs huiles choisies parmi les hydrocarbures en C₆-C₁₆ ou à plus de 16 atomes de carbone et en particulier les alcanes ; de préférence parmi :

- les hydrocarbures en C₆-C₁₆, ces derniers sont linéaires, ramifiés, éventuellement cycliques, de préférence choisi parmi l'hexane, le dodécane, les isoparaffines comme l'isohexadécane, l'isodécane, et leurs mélanges;

- les hydrocarbures linéaires ou ramifiés de plus de 16 atomes de carbone, de préférence choisis parmi les huiles de paraffine, la vaseline, l'huile de vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que Parléam[®], l'hémisqualane, le squalane, le squalène et leurs mélanges ;

et leurs mélanges.

Les compositions A et/ou B utilisées dans le procédé de l'invention comprennent de préférence une ou plusieurs huiles en quantité comprise inclusivement entre 1 et 80 % en poids, plus particulièrement entre 2 et 50 % en poids, préférentiellement entre 3 et 40 % en poids, et plus préférentiellement entre 2 et 25 % en poids par rapport au poids total desdites compositions.

Les Adjuvants :

Les compositions A et/ou B mises en œuvre dans le procédé de l'invention peuvent également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des tensioactifs anioniques, cationiques, amphotères ou non ioniques, des agents épaississants minéraux ou organiques, et en particulier les épaississants associatifs polymères anioniques, cationiques, non ioniques et amphotères, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des céramides, des agents filmogènes, des agents conservateurs, des agents opacifiants et les agents épaississants minéraux ou organiques tels que les argiles.

Les adjuvants ci-dessus sont en général présents en quantité comprise pour chacun d'eux entre 0,01 et 40 % en poids par rapport au poids de la composition, de préférence entre 0,1 et 20 % en poids par rapport au poids de la composition considérée.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition ou le cataplasme utiles dans le procédé de coloration conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

Les Colorants additionnels:

Les compositions A et/ou B mises en œuvre dans le procédé de coloration de l'invention peut contenir en outre, un ou plusieurs colorants directs additionnels, en particulier synthétiques ou d'origine naturelle, différents de la poudre et/ou extrait de plante(s) indigofère(s) i) et du henné ii) et des colorants naturels iii) tels que décrits précédemment.

Les colorants directs synthétiques sont de préférence choisis parmi ceux classiquement utilisés en coloration directe, et parmi lesquels on peut citer tous les colorants aromatiques et/ou non aromatiques d'utilisation courante tels que les colorants directs nitrés benzéniques neutres, acides ou cationiques, les colorants directs azoïques neutres, acides ou cationiques, les colorants directs naturels, les colorants directs quinoniques et en particulier anthraquinoniques neutres, acides ou cationiques, les colorants directs aziniques, triarylméthaniques, indoaminiques, les méthines, les styriles, les porphyrines, métalloporphyrines, les phtalocyanines, les cyanines méthiniques, et les colorants fluorescents.

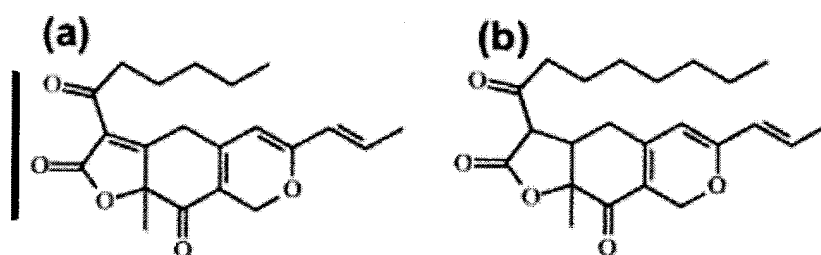
Préférentiellement, les colorants directs naturels différents de l'indigo i) et du henné ii) sont choisis parmi les tanins condensés, galliques ou ellagiques, des naphthoquinones (juglone, la lawsone) des anthraquinones (émodyne, alizarine,...), l'isatine, la curcumine, la spinulosine, les polyphénols de type flavonoïdes, isoflavonoïdes, pterocarpanes, neoflavones, les orcéïnes.

Ces colorants naturels peuvent être ajoutés sous forme de composés définis, d'extraits, ou de parties de plantes. Lesdits composés définis d'extraits, ou de partie de plantes se trouvent de préférence sous forme de poudres, en particulier fines dont les particules ont des tailles identiques à celle de la poudre de plante(s) indigofère(s) telle que définie précédemment.

Lorsqu'il(s) est(sont) présent(s), le ou les colorants directs, naturels ou synthétiques différents de la poudre de plante(s) indigofère(s) i) et du henné ii) mis en œuvre dans le procédé de l'invention, représente particulièrement, de 0,001 % à 10 % en poids du poids total de la composition prête à l'emploi et encore plus préférentiellement de 0,05 % à 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition considérée.

De préférence les compositions de l'invention ne contiennent pas de colorants directs synthétiques, i.e. qui n'ont pas d'occurrence naturelle.

De façon avantageuse, la composition B peut comprendre un ou plusieurs colorants additionnels naturels sont choisis parmi les composés de formules (a) ou (b) suivantes, ou leurs mélanges :



De tels composés sont par exemple extraits de moisissures d'espèce *Monascus purpureus* (synonymes : *M. albidus*, *M. anka*, *M. araneosus*, *M. major*, *M. rubiginosus*, et *M. vini*);

5

La composition A mise en œuvre dans le procédé de l'invention peut comprendre en outre une ou plusieurs bases d'oxydation et/ou un ou plusieurs coupleurs conventionnellement utilisés pour la teinture de fibres kératiniques.

10

Parmi les bases d'oxydation, on peut citer les para-phénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les bis-para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques et leurs sels d'addition

Parmi ces coupleurs, on peut notamment citer les méta-phénylènediamines, les méta-aminophénols, les méta-diphénols, les coupleurs naphthaléniques, les coupleurs hétérocycliques et leur sels d'addition.

15

Lorsqu'il(s) est(sont) présente(s), La ou les bases d'oxydation présentes dans la ou les compositions sont en général présentes chacune en quantité comprise entre 0,001 à 10 % en poids du poids total de la ou des compositions colorantes.

De préférence le procédé de coloration de l'invention ne met pas en œuvre de colorant d'oxydation.

20

pH de la composition A prête à l'emploi

Selon un mode particulier de l'invention le pH de la composition A prête à l'emploi après mélange avec la composition aqueuse, de préférence avec de l'eau, contenant les ingrédients i) et éventuellement ii), varie de 2 à 9, de préférence de 3 à 7, mieux de 4 à 6,5

25

Le pH de la composition A prête à l'emploi peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agent(s) acide(s) ou alcalin(s) habituellement utilisé(s) en teinture des fibres kératiniques ou bien encore à l'aide de systèmes tampons classiques,

30

Parmi les agents acides utilisés dans les compositions de l'invention, on peut citer les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques, de préférence l'acide est un acide organique tel que l'acide citrique.

Les tensioactif(s)

Selon un mode de réalisation particulier le procédé de coloration met en œuvre un ou plusieurs tensioactif(s). De préférence le ou les tensioactif(s) est(sont) choisi(s) parmi les tensioactifs anioniques et non ioniques

5

Procédé de coloration selon l'invention

Le procédé de coloration selon l'invention met en œuvre deux compositions A et B distinctes mises en œuvre lors de deux étapes E1) et E2) distinctes, via leur application sur des fibres kératiniques.

10

Selon un mode de réalisation préféré du procédé selon l'invention, la composition A est appliquée en premier sur les fibres kératiniques ; et la composition B est appliquée sur les fibres kératiniques après application de la composition A ; le procédé mettant en œuvre de préférence au moins une étape de rinçage, et/ou une étape de lavage entre l'étape de coloration mettant en œuvre la composition A et l'étape de traitement mettant en œuvre l'application de la composition B.

15

De préférence, le procédé de coloration selon l'invention met en œuvre les étapes suivantes :

- la première étape consiste en la préparation de la composition A telle que définie précédemment, en particulier sous forme de cataplasme tel que défini précédemment comprenant de l'eau, à partir de poudre et/ou extrait de plante(s) indigofère(s) i) et éventuellement de henné ii) ;

20

- puis la composition A prête à l'emploi telle que définie précédemment est appliquée sur les fibres kératiniques et est laissée sur lesdites fibres de préférence un temps minimum de 10 minutes, préférentiellement un temps allant de 10 minutes à 12 heures, mieux allant de 15 à 75 minutes, mieux de 15 à 60 minutes;

25

- puis est appliquée sur lesdites fibres la composition B aqueuse dont le pH est inférieur à 7 et comprenant un ou plusieurs colorant(s) naturel(s) iii) choisi(s) parmi :

30

- iii-i) les anthraquinones de préférence comprenant au moins une fonction acide carboxylique, de préférence choisi parmi l'acide carminique, l'acide laccaïque A, l'acide laccaïque B, l'acide laccaïque C, l'acide laccaïque D, la pseudopurpurine et la munjistine et/ou l'acide kermésique

- iii-ii) les bétalaïnes, de préférence la bétanine ;

35

- iii-iii) les anthocyanidines (également appelées anthocyanides, ou anthocyanidols) de préférence de formule (Vg) telle que décrite précédemment qui comportent au moins trois groupes hydroxy de préférence choisies parmi la cyanidine, la delphinidine, la pelargonine, la malvidine, la péonidine, la pétunidine, et leurs mélanges ;

- iii-iv) la carthamine

- iii-v) les naphthoquinones comprenant au moins 2 groupes hydroxy, de préférence au

moins trois groupes hydroxy, de préférence choisies parmi l'alkanine (également appelée Orcanette) et/ou la shikokine ;

- et leurs mélanges ;

et iv) un ou plusieurs agents acidifiants

5

De préférence, entre l'étape d'application de la composition A prête à l'emploi et l'étape d'application de la composition B, les fibres kératiniques sont rincées à l'eau jusqu'à disparition du cataplasme, et/ou lavées, en présence d'un shampoing, de préférence selon cette troisième étape, les fibres sont rincées à l'eau sans faire de shampoing ;

10 -de préférence à l'issue de cette étape de rinçage et/ou de lavage, si celle-ci est mise en œuvre, les fibres kératiniques peuvent ensuite être soit séchées, soit laissées humides, de préférence laissées humides.

15 Selon un autre mode de réalisation du procédé selon l'invention, la composition B telle que définie précédemment est appliquée en premier sur les fibres kératiniques, puis la composition A prête à l'emploi telle que définie précédemment est appliquée sur les fibres kératiniques et est laissée à poser sur lesdites fibres de préférence comme défini précédemment. Selon ce mode de réalisation, les fibres sont de préférence également rincées comme décrit précédemment.

20

De préférence, à l'issue du procédé de coloration selon l'invention, les fibres kératiniques sont lavées et/ou rincées.

25 La composition A prête à l'emploi comprend de préférence de l'eau et est sous forme de cataplasme, elle peut également comprendre une ou plusieurs huiles, et/ou un ou plusieurs solvants organiques et des additifs cosmétiques, mélangée à la poudre de plante(s) indigofère(s) i) et éventuellement au henné ii).

30 Selon un autre mode de réalisation de l'invention la poudre de plante(s) indigofère(s) i) et éventuellement le henné et est mélangée ou émietée avec ou dans une composition aqueuse et de préférence de l'eau à une température inférieure à 100 °C, en particulier comprise entre 25 °C et 70 °C, mieux entre 25°C et 50°C.

De préférence, la température d'application de la composition A varie de la température ambiante (15 à 25 °C) à 50°C et plus particulièrement de 25 à 40°C.

35 On peut, avantageusement, après application du cataplasme selon l'invention, soumettre la chevelure à un traitement thermique par chauffage à une température variant de 30 à 150°C mieux 30°C à 60°C. Dans la pratique, cette opération peut être conduite au moyen d'un casque de coiffure, d'un sèche-cheveux, d'un dispensateur de rayons infrarouges et d'autres appareils chauffants classiques.

Un mode particulier de l'invention concerne un procédé de coloration qui est réalisé à température ambiante (25 °C).

L'évaluation de la coloration obtenue des fibres kératiniques peut être réalisée visuellement ou avec un spectrocolorimètre dans le système CIE L* a* b*, par exemple au moyen d'un spectrocolorimètre Minolta CM 3600 (illuminant D65, angle 10°, composante spéculaire incluse).

Dans ce système L* a* b* ; L* représente la clarté de la couleur, a* indique l'axe de couleur vert/rouge et b* l'axe de couleur bleu/jaune. Plus la valeur de L* est faible, plus la coloration est foncée, puissante.

Plus la valeur de a* est faible et plus la couleur est verte, plus la valeur de a* est élevée plus la couleur est rouge.

Plus la valeur de b* est faible et plus la couleur est bleue, plus la valeur de b* est élevée plus la couleur est jaune.

La montée de la couleur correspond à la variation de coloration entre les mèches de cheveux, avant et après traitement ou coloration sont définis par (ΔE^*) selon l'équation suivante :

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

Dans cette équation, L*, a* et b* représentent les valeurs mesurés sur des mèches de cheveux après coloration et L₀*, a₀* et b₀* représentent les valeurs mesurées sur des mèches de cheveux non colorés. Plus la valeur de ΔE^* est grande, meilleure est la montée de la couleur. On évalue également la stabilité de la coloration des fibres kératiniques dans le temps, notamment après 9 jours en mesurant les coordonnées colorielles des fibres kératiniques et en les comparant aux coordonnées colorielles immédiatement après mise en œuvre du procédé de coloration selon l'invention. L'écart de couleur ΔE^* entre la couleur à T0 et la couleur après 9 jours représente la stabilité de la couleur des cheveux et est calculée par l'équation suivante :

$$\Delta E_{stab}^* = \sqrt{(L_{3s}^* - L_0^*)^2 + (a_{3s}^* - a_0^*)^2 + (b_{3s}^* - b_0^*)^2}$$

Dans cette équation, L₀*, a₀* et b₀* représentent les coordonnées colorimétriques mesurées sur des mèches de cheveux à T0 immédiatement après la mise en œuvre du procédé et L_{3s}*, a_{3s}* et b_{3s}* représentent les coordonnées colorimétriques 9 jours après la mise en œuvre du procédé. Plus la valeur de ΔE^*_{stab} est faible, plus la coloration est stable.

En particulier, dans le cadre de l'invention, on considère comme stable dans le temps une coloration pour laquelle le ΔE^* 9 jours après coloration est inférieur à 2.

Dans le cadre de la présente invention, on cherche donc à obtenir immédiatement après le procédé de coloration une valeur de b^* la plus faible possible et/ou une valeur de a^* la plus élevée possible. On cherche à obtenir ces résultats tout en ayant une montée de la couleur efficace (grande valeur de montée de la couleur) et une coloration stable dans le temps.

EXEMPLES DE COLORATION

EXEMPLE 1 :

10 Les compositions suivantes ont été préparées :
Les pourcentages sont donnés en poids par rapport à 100 g de composition.

1. Etape de coloration

15 On prépare la composition de coloration suivante en mélangeant au moment de l'emploi les poudres de colorants naturels avec de l'eau à 50°C afin de réaliser le cataplasme suivant :

		Composition C1
i)	Poudre de feuilles d'indigotier (<i>Indigofera tinctoria</i>) (commercialisé par Nomade Palize sous la référence Henné noir de Perse – Henno)	20
ii)	POUDRE DE FEUILLE DE LAWSONIA INERMIS (commercialisé par Intermarket Negoce Exportateur sous la référence Henne)	5
Eau		75

20 Les ingrédients décrits i) et ii) sont solubilisés ou dispersés selon les quantités relatives décrites dans le tableau ci-dessus dans de l'eau à 50°C dans un bol. L'ensemble est homogénéisé avec une cuillère ou spatule.

Le cataplasme obtenu est très onctueux, et est appliqué sur des mèches de cheveux naturels 90% de cheveux blancs à raison de 10 grammes de composition pour 1g de mèches. Les mèches sont laissées poser 60min à 33°C sous cellophane.

25 À l'issue du temps de pause, les mèches sont rincées et lavées au Shampoing Ultra Doux Camomille puis essorées.

2. Etape de Post-traitement neutralisant

On a préparé les compositions de post traitement suivantes :

	Composition B1 (comparative)	Composition B2 selon l'invention	Composition B3 selon l'invention
CITRIC ACID	4	4	4
BENZYL ALCOHOL	1	1	1
HAEMATOXYLON CAMPECHIANUM (WOOD) PURIFIED EXTRACT	1 MA -	-	-
BEETROOT EXTRACT (20% BETANIN)	-	1 MA	-
ACIDE CARMINIQUE	- -	-	1 MA
EAU	QSP 100	QSP 100	QSP 100
pH	2,2±0,3	2,8±0,3	2,4±0,3

5 A l'issue de l'étape de coloration, les compositions sont alors appliquées à raison de 5g par gramme de cheveu et laissées poser 15min à 40°C sous cellophane comparativement à des mèches de référence n'ayant pas subi des post traitement.

10 À l'issue du temps de pause, toutes les mèches sont alors rincées et lavées au Shampooing Ultra Doux Camomille puis séchées.

Résultats colorimétriques

La couleur des mèches a été évaluée dans le système CIE L* a* b*, au moyen d'un spectrocolorimètre Minolta CM 3600 (illuminant D65, angle 10°, composante spéculaire incluse).

15 Dans ce système L* a* b*, L* représente l'intensité de la couleur, a* indique l'axe de couleur vert/rouge et b* l'axe de couleur bleu/jaune.

20 La montée de la couleur correspond à la variation de coloration entre les mèches de cheveux, avant et immédiatement après mise en œuvre du procédé sont définis par (ΔE^*) selon l'équation suivante :

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

Dans cette équation, L*, a* et b* représentent les valeurs mesurés sur des mèches de cheveux après coloration et L₀*, a₀* et b₀* représentent les valeurs mesurées sur des mèches de

cheveux non colorés. Plus la valeur de ΔE^* est grande, meilleure est la montée de la couleur. Des mesures colorimétriques ont été réalisées immédiatement après la mise en œuvre du procédé (T0), puis après 9 jours (T9J).

- 5 L'écart de couleur delta E entre la couleur à T0 et la couleur après 3 semaines représente la stabilité de la couleur des cheveux et est calculée par l'équation suivante :

$$\Delta E^* = \sqrt{(L_{9j}^* - L_0^*)^2 + (a_{9j}^* - a_0^*)^2 + (b_{9j}^* - b_0^*)^2}$$

- 10 Dans cette équation, L_0^* , a_0^* et b_0^* représentent les coordonnées colorimétriques mesurées sur des mèches de cheveux à T0 immédiatement après la mise en œuvre du procédé et L_{9j} , a_{9j}^* et b_{9j}^* représentent les coordonnées colorimétriques 9 jours après la mise en œuvre du procédé.

Delta b représente la variation entre b_0 et b_{3s} .

	L*	a*	b*	DE*	Couleur T0	DE* Entre T0 et T9J	Db* Entre T0 et T9J	Couleur T9j
<i>Référence cheveu naturel non teint</i>	67,25	0,73	15,27	-	-			-
Cheveu teint sans post traitement (comparatif 1)	40,65	1,33	14,48	26,62	Vert	5,39	-3,16	Beige
Cheveu teint avec post traitement B1 (comparatif 2)	40,61	5,73	19,69	27,46	Jaune vert	2,15	-1,17	Jaune vert
Cheveu teint avec post traitement B2 (invention)	31,05	13,85	3,47	40,27	Marron chaud	1,27	0,25	Marron chaud
Cheveu teint avec post traitement B3 (invention)	36,45	10,95	10,84	32,75	Marron	1,25	-1,03	Marron

15

Nous avons observé que les colorations obtenues avec les procédés selon l'invention, mettant en œuvre un post traitement avec les compositions B2 et B3, ne présentent pas de reflets jaune / verts.

- 20 En effet, le procédé de coloration selon l'invention mettant en œuvre un post traitement avec

les compositions B2 et B3 permettent de neutraliser la couleur jaune/vert inesthétique le jour de la coloration contrairement aux traitements comparatifs de l'invention sans post traitement ou bien avec post traitement compositions B1 (comparatifs 1 et 2).

5 Cela se traduit :

- par des valeurs de a^* nettement supérieures (moins vert et donc plus rouge) pour les cheveux traités en post-traitement avec les compositions B2 et B3 (procédés de l'invention) par rapport aux cheveux colorés sans post -traitement ou bien avec le post traitement B1 (comparatifs 1 et 2).
- 10 - De plus les procédés selon l'invention mettant en œuvre une composition de post traitement selon l'invention (compositions B2 et B3) permettent d'obtenir des colorations présentant une meilleure montée de la couleur (DE plus élevés)
- De plus, on obtient également pour les colorations obtenues avec les compositions de post traitement B2, et B3 (procédés de l'invention) des valeurs de b^* nettement
15 inférieures (moins jaune) par rapport aux cheveux colorés sans post -traitement ou bien avec les post traitement B1 (comparatifs 1 à 2).
- Par ailleurs, les colorations obtenues avec le procédé de l'invention sont stables dans le temps (valeur DE T0/T9 faible.), contrairement aux colorations sans post traitement (comparatif 1) qui nécessitent un certain temps avant d'obtenir une couleur esthétique
20 (marron).

En conclusion, les post-traitements de l'invention (compositions B2 et B3) permettent d'obtenir des colorations présentant une meilleure montée de la couleur (DE plus élevés) et plus esthétiques marron (composantes de rouge plus élevé ou de jaune plus faibles) dès la fin du processus de coloration. Ces colorations sont par ailleurs stables dans le temps ($\Delta E_{T9 \text{ jours} - T0 \text{ faible}}$).

→ Le procédé de l'invention permet donc d'accélérer la révélation de la coloration à partir de henné et d'indigo pour obtenir le résultat final de coloration dès le jour de l'application et éviter des reflets inesthétiques intermédiaires, tout en obtenant une meilleure montée de la couleur.

EXEMPLE 2

- 35 1. Etape de coloration : On a préparé la composition de coloration suivante en mélangeant au moment de l'emploi les poudres de colorants naturels avec de l'eau à 50°C afin de réaliser le cataplasme suivant :

	Composition C2
POUDRE DE FEUILLE DE LAWSONIA INERMIS (commercialisé par Intermarket Negoce Exportateur sous la référence Henne)	7
POUDRE D INDIGOFERA TINCTORIA (commercialisé par Nomade Palize sous la référence Henné noir de Perse – Henno)	18
Eau	75

Ce mélange est appliqué sur des mèches de cheveux caucasiens permanentés (BP) à 90% de cheveux blancs à raison d'un rapport de bain de 10 grammes pour 1g de mèche. Les mèches sont laissées poser 60 min à 33°C sous cellophane.

5 À l'issue du temps de pause, les mèches sont rincées et lavées au Shampooing Ultra Doux Camomille puis essorées.

- 2. Post-traitement colorant neutralisant

10 On a préparé les compositions de post traitement suivantes :

	B4 (comparatif 2)	B5 selon l'invention
Acide Carminique	2	2
L-ARGININE	Qsp pH 8,7	
Acide citrique		Qsp pH 3,5
GOMME DE SCLEROGLUCANE (D-GLUCOPYRANOSE) PURIFIEE	2.7%	2.7%
EAU DESIONISEE MICROBIOLOGIQUEMENT PROPRE	Qsp 100	Qsp 100

A l'issue du temps de l'étape de coloration, chacune des compositions de post traitement est alors appliquée à raison de 5g par gramme de cheveu sur des mèches préalablement colorées avec la composition C2 et laissées poser 15min à 33°C sous cellophane comparativement à des mèches de référence colorées avec la composition C2 sur lesquelles aucune composition de post traitement n'a été appliquée.

15 À l'issue du temps de pause, toutes les mèches sont alors rincées et lavées au Shampooing Ultra Doux Camomille puis séchées.

Résultats :

Les mèches ont été évaluées visuelles et dans le système CIElab comme décrit précédemment.

5

	cheveu	L*	a*	b*	DE* montée	Couleur T ₀	Couleur T _{3semaines}
Référence cheveu BP non teint	BP	70,2	0,67	16,36		- -	
Cheveu teint sans post traitement (comparatif 1)	BP	44,01	6,64	20,4	24,52	Doré vert	Marron Doré
Cheveu teint avec post traitement colorant basique + colorant composition B4 (comparatif 2)	BP	45,45	7,27	14,71	22,77	Doré vert	Marron Doré
Cheveu teint avec post traitement acide avec colorant sélectionné (composition B5 (invention))	BP	38,79	6,68	11,96	29,27	marron	Marron

Nous avons observé que :

- Sans post traitement appliqué, le cataplasme colore le cheveu en doré vert inesthétique. Avec le temps, la coloration évolue et le reflet vert disparaît mais la coloration conserve une nuance inesthétique.
- Le post traitement basique avec colorant (composition comparative B4) neutralise partiellement le vert de la coloration mais la nuance reste inesthétique.
- Le post traitement de l'invention acide avec le colorant acide carminique selon l'invention (composition B5) permet et d'intensifier la couleur en termes de montée de

10

la couleur et de puissance et de de neutraliser le reflet vert/doré inesthétique, contrairement aux procédés de coloration comparatifs (sans post traitement ou bien avec un post traitement alcalin avec colorant).

5 Ces observations sont confirmées par les valeurs des mesures colorimétriques, en particulier par des valeurs de b^* nettement inférieures (moins jaune) pour les cheveux traités par la composition C2 suivi d'un post traitement avec la composition B5 (procédé de l'invention) par rapport aux cheveux colorés sans post-traitement ou bien avec le post traitement alcalin C (comparatifs 1 et 2).

10 De plus, les valeurs colorimétriques mesurées démontrent dans le cas du post traitement avec la composition B5 selon l'invention, des valeurs de DE^* significativement plus élevées (meilleure montée de la couleur), et des valeurs de L^* plus faibles (coloration plus intense).

15 ➤ **Evolution de la couleur dans le temps :**

Evaluation visuelle : Après 3 semaines, dans le cas des procédés comparatif 1 et 2, nous avons observé que la coloration évolue dans le temps, en particulier que la composante verte de la coloration disparaît. En revanche, dans le cas de la coloration avec le procédé selon l'invention, la couleur est plus stable qu'avec les procédés comparatifs.

20 Evaluation colorimétrique de l'évolution de la coloration :

Les valeurs de DE T3semaines/ T0 et Db^* T3semaines/T0 ont été calculées à partir de la même équation que celle décrite précédemment, mais à partir des valeurs colorimétriques mesurées 3 semaines après la mise en œuvre du procédé de coloration.

	<i>cheveu</i>	<i>DE*</i> <i>T3semaines/T0</i>	<i>Db*</i> <i>T3semaines/T0</i>
Cheveu teint sans post traitement (comparatif 1)	BP	4,5	-2,26
Cheveu teint avec post traitement B4 (comparatif 2)	BP	2,3	1,97
Cheveu teint avec post traitement B5 (invention)	BP	0,9	-0,05

Ceci est confirmé par les mesures colorimétriques avec des valeurs de variation de la composante jaune/bleue (Db^*) plus faibles dans le cas des traitements avec les compositions de l'invention et des variations de couleur également plus faibles (DE^*).

5

→ Par conséquent, le procédé de coloration selon l'invention permet de stabiliser la coloration dès le jour de l'application et de manière esthétique (moins de jaune/vert) et plus efficacement qu'avec les procédés comparatifs.

10

REVENDEICATIONS

5 1. Procédé de coloration des fibres kératiniques, en particulier des fibres
kératiniques humaines, telles que les cheveux, dans lequel lesdites fibres sont traitées en
plusieurs étapes, comprenant :

- au moins une étape de coloration E1) desdites fibres mettant en œuvre une
composition cosmétique colorante A comprenant de la poudre de plante(s)
indigofère(s) et/ou extrait colorant de plante(s) indigofère(s) i) et éventuellement du
10 henné ii) ;

- au moins une étape de traitement E2) desdites fibres mettant en œuvre une
composition cosmétique aqueuse B dont le pH est inférieur à 7, comprenant un ou
plusieurs colorant(s) naturel(s) iii), choisis parmi :

15 o iii-i) les anthraquinones, de préférence comprenant au moins une fonction acide
carboxylique, de préférence choisi parmi l'acide carminique, l'acide laccaïque
A, l'acide laccaïque B, l'acide laccaïque C, l'acide laccaïque D, et/ou l'acide
kermésique ;

o iii-ii) les bétalaïnes, de préférence la bétanine,

20 o iii-iii) les anthocyanidines (également appelées anthocyanides, ou
anthocyanidols) de préférence comprenant au moins trois groupes hydroxy, de
préférence choisies parmi la cyanidine, la delphinidine, la pelargonine, la
malvidine, la péonidine, la pétunidine, et leurs mélanges ;

o iii-iv) la carthamine

25 o iii-v) les naphthoquinones comprenant au moins 2 groupes hydroxy, de
préférence au moins trois groupes hydroxy, de préférence choisies parmi
l'alkanine (également appelée Orcanette) et/ou la shikokine ;

o et leurs mélanges ;

iv) un ou plusieurs agents acidifiants,

30 étant entendu que de préférence la composition A est appliquée en premier sur les fibres
kératiniques ; et que la composition B est appliquée sur les fibres kératiniques après
application de la composition A ;

le procédé mettant en œuvre de préférence au moins une étape de rinçage, et/ou une étape
de lavage entre l'étape de coloration mettant en œuvre la composition A et l'étape de
traitement mettant en œuvre l'application de la composition B.

35 2. Procédé selon une quelconque des revendications précédentes dans
lequel la ou les plante(s) indigofère(s) est(sont) choisie(s) parmi les espèces des genres:

40 - *Indigofera* tel que *Indigofera tinctoria*, *Indigo suffruticosa*, *Indigofera articulata* *Indigofera*
arrecta, *Indigofera gerardiana*, *Indigofera argenta*, *Indigofera indica*, ou *Indigofera*
longiracemosa ;

- *Isatis* tel que *Isatis tinctoria* ;
 - *Polygonum* ou *Persicaria* tel que *Polygonum tinctorium* ou *Persicaria tinctoria* ;
 - *Wrightia* tel que *Wrightia tinctoria* ;
 - *Calanthe* tel que *Calanthe veratrifolia* ; et
- 5 - *Baphicacanthus* tel que *Baphicacanthus cusia*.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la ou les plante(s) indigofère(s) est(ont) du genre *Indigofera* et plus particulièrement est *Indigofera tinctoria*.

10

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la composition A, comprend une teneur en poudre de plante(s) indigofère(s) variant de 10 à 99 % en poids, par rapport au poids total de la composition A, plus particulièrement variant de 20 à 90% en poids, préférentiellement variant de 40 à 80 % en poids, par rapport au poids total de ladite composition A, lorsque la composition A est anhydre.

15

5. Procédé selon une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition A comprend du henné ii).

20

6. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le henné est le henné rouge.

7. Procédé selon une quelconque des revendications 5 et 6, caractérisé en ce que la composition A utilisée dans le procédé de coloration comprend une teneur en henné variant de 5 à 99 % en poids, par rapport au poids total de la composition A, plus particulièrement variant de 10 à 60 % en poids, préférentiellement variant de 15 à 40 % en poids, par rapport au poids total de ladite composition A, lorsque la composition A est anhydre.

25

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 et 5 à 6 dans lequel la composition A comprend de l'eau, de préférence comprend une teneur en eau allant de 10% à 99% en poids, plus particulièrement de 20% à 98% en poids, mieux de 40% à 95% en poids par rapport au poids de la composition A.

30

9. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel la composition A comprend une teneur en poudre et/ou extrait de plante(s) indigofère(s) variant de 0,5 à 50 % en poids, plus particulièrement variant de 1 à 40 % en poids, préférentiellement variant de 5 à 30 % en poids, la composition A comprenant de l'eau.

35

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5, 6, 8 et 9 caractérisé en ce que la composition A utilisée dans le procédé de coloration comprend une teneur en henné variant de 0,1 à 30 % en poids, plus particulièrement variant de 0,15 à 20 % en poids,

40

préférentiellement variant de 0,2 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition A, la composition A comprenant de l'eau.

5 **11.** Procédé selon une quelconque des revendications 5 à 10, caractérisé en ce que les ingrédients i) et ii) sont présents dans la composition A dans un rapport pondéral i) / ii) variant de 0,1 à 95, de préférence de 0,5 à 50, mieux de 1 à 10.

10 **12.** Procédé de coloration selon une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition A comprend un ou plusieurs solvant(s) organique(s) de préférence en une teneur totale variant de 0,2 à 35 % en poids, de préférence de 0,5 à 20% en poids, mieux de 0,5 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition A, de préférence choisi(s) parmi 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
15 le monométhyléther du diéthylèneglycol, l'hexylène glycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, et leurs mélanges.

20 **13.** Procédé selon une quelconque des revendications précédentes dans lequel le pH de la composition A varie de 2 à 9, de préférence de 3 à 7, mieux de 4 à 6,5

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la composition B présente un pH inférieur à 6 ; de préférence inférieur à 5.

25 **15.** Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la composition B présente un pH compris inclusivement entre 0,5 et 5; plus particulièrement compris entre 0,5 et 4,5 ; de préférence entre 1 et 4.

30 **16.** Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la composition B comprend au moins un agent acidifiant choisi parmi les acides organiques ou inorganiques.

35 **17.** Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'agent acidifiant est choisi parmi l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques choisis parmi l'acide acétique, l'acide citrique ; et leurs mélanges.

40 **18.** Procédé selon une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les agent(s) acidifiant(s) de 0,001% à 10 % en poids du poids de la composition B, plus particulièrement de 0,005 % à 8 % en poids, par rapport au poids de la

composition B.

5 **19.** Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le ou les colorant(s) naturel(s) de la composition B présentent une longueur d'onde d'absorption λ_{\max} comprise entre 625 et 750 nm ou entre 300 et 470 nm, mieux entre 625 et 750 nm

10 **20.** Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le ou les colorant(s) naturel(s) de la composition B sont présents en une teneur comprise entre 0,05 à 25 % en poids du poids total de la composition colorante, en particulier allant de 0,1 à 10 % en poids du poids total de la composition colorante, préférentiellement de 0,5 à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition B

15 **21.** Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le ou les colorant(s) naturel(s) iii) de la composition B est(sont) des *polyphénols* choisis parmi :

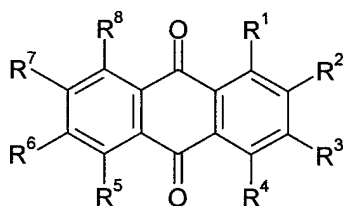
- 20 - iii-i) les anthraquinones comprenant au moins une fonction acide carboxylique, de préférence choisi parmi l'acide carminique, l'acide laccaïque A, l'acide laccaïque B, l'acide laccaïque C, l'acide laccaïque D, la pseudopurpurine et le munjistin et/ou l'acide kermésique,
- iii-ii) les bétalaïnes, de préférence la bétanine ;
- 25 - iii-iii) les anthocyanidines (également appelées anthocyanides, ou anthocyanidols) de préférence de formule (Vg) qui comportent au moins trois groupes hydroxy, de préférence choisies parmi la cyanidine, la delphinidine, la pelargonine, la malvidine, la péonidine, la pétunidine, et leurs mélanges ;
- iii-iv) la carthamine
- et leurs mélanges ;

30 **22.** Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le ou les colorant(s) naturel(s) iii) de la composition B comprennent au moins une fonction acide carboxylique, et sont choisis parmi :

- 35 - iii-i) les anthraquinones, de préférence comprenant au moins une fonction acide carboxylique, de préférence choisi parmi l'acide carminique, l'acide laccaïque A, l'acide laccaïque B, l'acide laccaïque C, l'acide laccaïque D, la pseudopurpurine et le munjistin et/ou l'acide kermésique,
- iii-ii) les bétalaïnes, de préférence la bétanine ;
- iii-iv) la carthamine

40 **23.** Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le ou les colorant(s) naturel(s) iii) de la composition B est(sont) choisi(s)

parmi les anthraquinones, comprenant au moins une fonction acide carboxylique, choisies parmi ceux de formule (A1) suivante :



(A1)

ainsi que leurs formes tautomères et/ou mésomères, leurs stéréoisomères, leurs sels d'addition avec un acide ou une base cosmétiquement acceptable, et leurs solvates tels que les hydrates ;

formule (A1) dans laquelle :

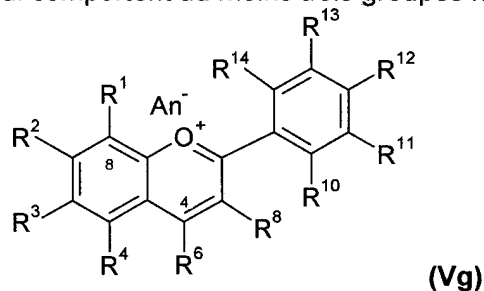
- **R¹** et **R⁸**, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, ou alkyle tel que méthyle ;
- **R²** représente un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, carboxy $-C(O)OH$ ou carboxylate $-C(O)O^-$, Q^+ avec Q^+ représentant un métal alcalin ou alcalino-terreux tel que potassium ou calcium;
- **R³** représente un i) atome d'hydrogène, ii) un groupe hydroxy, ou un groupe iii) aryle éventuellement substitué, de préférence un groupe phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi a) hydroxy, b) amino, c) (C_1-C_6) alkyle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi hydroxy, carboxy et (C_1-C_4) alkylcarbonylamino ;
- **R⁴** représente un atome d'hydrogène, ou un groupe hydroxy ;
- **R⁵** représente un atome d'hydrogène, ou un groupe hydroxy, carboxy ou carboxylate $-C(O)O^-$, Q^+ avec tel que défini précédemment ;
- **R⁶** représente un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, $-O^-$, Q^+ avec Q^+ tel que défini précédemment, carboxy ou carboxylate $-C(O)O^-$, Q^+ avec Q^+ tel que défini précédemment ;
- **R⁷** représente un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy ou un radical glycosyle de préférence glucose ;
- Avec le proviso que au moins l'un de R2, R5, et/ou R6 représente un groupe carboxy $-C(O)OH$ ou carboxylate $-C(O)O^-$, Q^+ avec Q^+ représentant un métal alcalin ou alcalino-terreux tel que potassium ou calcium ;

24. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le ou les colorant(s) naturel(s) iii) de la composition B est(sont) choisis parmi les anthraquinones comprenant au moins une fonction acide carboxylique, de préférence choisies parmi l'acide carminique, l'acide laccaïque A, l'acide laccaïque B,

l'acide laccaïque C, l'acide laccaïque D, et/ou l'acide kermésique.

25. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, caractérisé en ce que le ou les colorant(s) naturel(s) de la composition B est(sont) choisi(s) parmi les bétalaïnes, de préférence la bétanine.

26. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, caractérisé en ce que le ou les colorant(s) naturel(s) de la composition B est(sont) choisi(s) parmi les anthocyanidines (également appelées anthocyanides, ou anthocyanidols) de formule (Vg) suivante qui comportent au moins trois groupes hydroxy :



formule (Vg) dans laquelle:

- R¹, R², R³, R⁴, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³ et R¹⁴, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, d'halogène, ou un groupe choisi parmi i) hydroxy, ii) (C₁-C₆)alkyle, iii) (C₁-C₆)alcoxy, iv) (C₁-C₆)alkylthio, v) carboxyle, vi) carboxylate d'alkyle ou alcoycarbonyle, vii) amino éventuellement substitué, viii) alcényle linéaire ou ramifié éventuellement substitué, ix) cycloalkyle éventuellement substitué, x) aryle éventuellement substitué, xi) un groupe contenant un ou plusieurs atomes de silicium, xii) (di)((hydroxy)(C₁-C₆)alkyl)amino, xiii) glucosyl, xiv) R-Z-C(X)-Y- avec R représentant un atome d'hydrogène, un groupe (C₁-C₆)alkyle ou aryle éventuellement substitué notamment par au moins un groupe hydroxy tel que 3,4,5-trihydroxyphényle ; Y et Z, identiques ou différents, représentent une liaison, ou un atome d'oxygène, de soufre ou un groupe -N(R')- avec R' représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₆)alkyle, Y pouvant également représenter un groupe (C₁-C₆)alkylène ; X représentant un atome d'oxygène, de soufre, ou N-R'' avec R'' représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₆)alkyle ;

- R⁶, R⁸ identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, ou un groupe choisi parmi un groupement hydroxy, un groupe (C₁-C₆)alkyle, ou un groupe R-Z-C(X)-Y- tel que défini précédemment,

- ou alors le motif (V) constitue l'unité polymérique d'un polyphénol qui sera reliée aux autres unités dudit polyphénol par les positions 4, 6 ou 8 du cycle chromane auquel cas R¹, ou R³ et R⁶ forment une liaison covalente avec les autres unités dudit polyphénol ;

étant entendu qu'au moins trois radicaux des composés de formule (V) choisis parmi

R¹, R², R³, R⁴, R⁸, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³ et R¹⁴, représentent un groupe hydroxy ;

le composé de formule (Vg) étant cationique et il lui est associé un contre ion An⁻ anionique, organique ou minéral, tel que halogénure.

de préférence, les radicaux R1, R6, R14 et R10 représentant un atome d'hydrogène.

5

27. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 21 et 26, dans lequel le ou lesdits colorants naturels iii) est choisi parmi les anthocyanidines choisies parmi la cyanidine, la delphinidine, la pelargonine, la malvidine, la péonidine, la pétunidine, et leurs mélanges.

10

28. Procédé de coloration selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, caractérisé en ce que le ou lesdits colorants naturels iii) est choisi parmi la carthamine.

15

29. Procédé de coloration selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition A est appliquée en premier sur les fibres kératiniques ; et la composition B est appliquée sur les fibres kératiniques après application de la composition A.

20

30. Procédé de coloration selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il met en œuvre au moins une étape de rinçage, et/ou une étape de lavage entre l'étape de coloration mettant en œuvre la composition A et l'étape de traitement mettant en œuvre la composition B, de préférence une étape de rinçage.

25

31. Utilisation d'une composition aqueuse B, dont le pH est inférieur à 7, comprenant un ou plusieurs agent(s) acidifiant(s) iv) tel que défini selon l'une quelconque des revendications précédentes et un ou plusieurs colorants naturels iii) tels que définis selon l'une quelconque des revendications précédentes pour accélérer la stabilisation de la couleur des fibres colorées à partir de de poudre et/ou extrait colorant de plante(s) indigofère(s) et éventuellement de henné dans le temps et améliorer l'intensité et/ou la montée de la couleur et/ou la tenue de la couleur.

30

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

US 2017/326051 A1 (SINGER JIM [US] ET AL) 16 novembre 2017 (2017-11-16)

FR 2 948 871 A1 (OREAL [FR]) 11 février 2011 (2011-02-11)

FR 3 004 944 A1 (OREAL [FR]) 31 octobre 2014 (2014-10-31)

FR 3 004 943 A1 (OREAL [FR]) 31 octobre 2014 (2014-10-31)

FR 3 004 941 A1 (OREAL [FR]) 31 octobre 2014 (2014-10-31)

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