

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 12.12.16.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 15.06.18 Bulletin 18/24.

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

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

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

72 Inventeur(s) : LALLEMAN BORIS.

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

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

54 PROCÉDE DE COLORATION CAPILLAIRE METTANT EN OEUVRE AU MOINS UNE ÉTAPE DE TRAITEMENT
AVEC UN SEL DE TITANE, AU MOINS UNE ÉTAPE DE COLORATION METTANT EN OEUVRE DU HENNE ET
UNE ÉTAPE DE COLORATION METTANT EN OEUVRE DE L'INDIGO.

57 La présente invention concerne un procédé de coloration en plusieurs étapes de coloration des fibres kératiniques, des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, dans lequel lesdites fibres sont traitées par :

i) au moins une étape de traitement i) desdites fibres avec une composition cosmétique Ci) comprenant a) un ou plusieurs sel(s) de titane et b) éventuellement un ou plusieurs acides carboxyliques particuliers

ii) au moins une étape de coloration ii) avec une composition cosmétique colorante Cii) comprenant c) du henné, de préférence sous forme de poudre de henné ;

iii) au moins une étape de coloration iii) avec une composition cosmétique colorante Ciii) comprenant de l'indigo, de préférence sous forme de poudre de plante(s) indigofère(s) ;

iv) éventuellement au moins une étape de rinçage intermédiaire desdites fibres, de préférence avec de l'eau, entre l'étape i) et l'étape ii) ou entre l'étape i) et l'étape iii) (en fonction de l'ordre des étapes ii) et iii)), et/ou éventuellement une étape de rinçage entre l'étape ii) et iii) (ou entre l'étape iii) et ii) (en fonction de l'ordre des étapes ii) et iii));

étant entendu que les compositions Cii) et Ciii) sont

mises en oeuvre de façon séquentielle, dans n'importe quel ordre,

étant également entendu que la composition Cii) et la composition Ci) peuvent être une seule et même composition colorante ou bien que la composition Ciii) et la composition Ci) peuvent être une seule et même composition colorante.



Procédé de coloration capillaire mettant en œuvre au moins une étape de traitement avec un sel de titane, au moins une étape de coloration mettant en œuvre du henné et une étape de coloration mettant en œuvre de l'indigo

5

La présente invention concerne un procédé en plusieurs étapes de coloration des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, dans lequel lesdites fibres sont traitées par :

- 10 i) au moins une étape de traitement i) desdites fibres avec une composition cosmétique Ci) comprenant a) un ou plusieurs sel(s) de titane et b) éventuellement un ou plusieurs acides carboxyliques particuliers ;
- ii) au moins une étape de coloration ii) avec une composition cosmétique colorante Cii) comprenant c) au moins du henné ;
- 15 iii) au moins une étape de coloration iii) avec une composition cosmétique colorante Ciii) comprenant d) au moins de l'indigo;
- iv) éventuellement au moins une étape de rinçage intermédiaire desdites fibres , de préférence avec de l'eau, entre l'étape i) et l'étape ii) ou entre l'étape i) et l'étape iii) (en fonction de l'ordre des étapes ii) et iii)), et/ou éventuellement une étape de rinçage entre l'étape ii) et iii) ;

20 étant entendu que les compositions Cii) et Ciii) sont mises en œuvre de façon séquencée, étant également entendu que la composition Cii) et la composition Ci) peuvent être une seule et même composition colorante ou bien que la composition Ciii) et la composition Ci) peuvent être une seule et même composition colorante.

25

De préférence, l'étape i) de traitement desdites fibres avec une composition cosmétique Ci) est mise en œuvre avant l'étape ii) de coloration avec la composition Cii) et/ou l'étape de coloration iii) avec la composition Ciii).

De préférence, le procédé selon l'invention comprend au moins une étape iv) de rinçage 30 intermédiaire entre l'étape i) et l'étape ii) et/ou l'étape iii).

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

35 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.

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 40 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.

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
5 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,
10 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
15 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 celui issu de la plante du henné. Le henné continue à être utilisé pour embellir les femmes en colorant les cheveux, les ongles, ou pour colorer le
20 cuir, la soie et la laine, etc. Il est également utilisé traditionnellement pour des événements importants, célébrations et croyances diverses.

Le henné rouge est constitué de feuilles d'arbustes du genre *Lawsonia* de la famille des Lythracées qui est basé sur le principe de la coloration par l'actif Lawsone : 2-hydroxy-1,4-naphtoquinone. La lawsone [83-72-7] (CI Natural Orange 6 ; CI 75420) aussi
25 connue sous le nom de isojuglone, peut se trouver dans les arbustes de Henné (*Lawsonia alba*, *Lawsonia inermis*) (« Dyes, Natural », *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, « Henna » *Encyclopedia Britannica*).

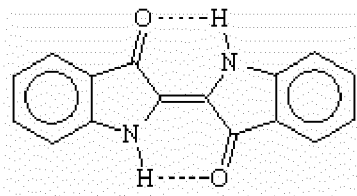
Ce colorant procure généralement une coloration rouge orangée aux cheveux blancs, et une couleur « chaude » c'est-à-dire cuivrée à rouge aux cheveux châains. Le procédé
30 de coloration à partir du henné est compliqué à mettre en œuvre. Il est d'abord réalisé une sorte de « pâte », souvent appelée « cataplasme », à partir de broyat ou de poudre de feuilles de henné que l'on dilue alors au moment de l'emploi à l'aide d'eau chaude et ladite pâte est ensuite appliquée sur les fibres kératiniques.

Cependant, ce type de coloration ne donne pas entière satisfaction en termes de
35 montée et/ou puissance de la couleur obtenue, ainsi qu'en termes de nuances obtenues. Par ailleurs, le temps de pause est généralement très long.

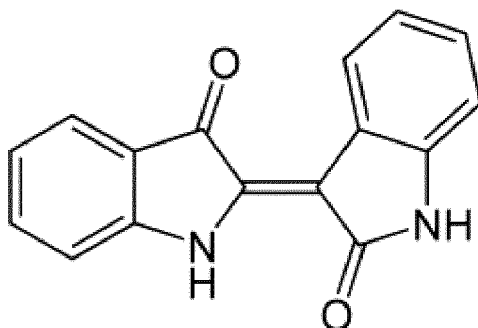
Un autre colorant naturel très connu est l'indigo (voir *Ullmann's Encyclopedia of*

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, provenant

5 notamment de l'indigotier de formule brute est : $C_{16}H_{10}N_2O_2$; il a pour structure :



Un isomère de l'indigo, l'indirubine, est un autre colorant naturel connu dont le numéro cas est [479-41-4] et de formule suivante :



10

(n° cas 479-41-4)

L'Indigo et l'indirubine sont issus de l'indican et peuvent être préparés à partir de différentes plantes dites indigofères telles que l'*Indigofera tinctoria*, l'*Indigo suffraticosa*, *Isatis tinctoria* etc (voir *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, actualisé au

15 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 et/ou l'indirubine de couleur bleue à mauve (voir *Chem. Rev.* 2011, **111**, 2537–2561, p. 2537-2561).

L'indigo et l'indirubine sont le résultat de la fermentation puis de l'oxydation de

20 l'indican (précurseur glycosylé). L'indigo et l'indirubine en tant que molécules sont insolubles dans l'eau.

Le problème est que la coloration à partir de feuille de plantes indigofères est difficile car la montée de la couleur dans les fibres kératiniques est très faible. Ces colorants procurent une coloration bleue à mauve aux cheveux blancs, et une couleur « froide » de

25 type cendrée à violine aux cheveux châtons. Le procédé de coloration à partir des feuilles de plantes indigofères est compliqué à mettre en œuvre. Il est d'abord réalisé une sorte de « pâte » (souvent appelée cataplasme) à partir de broyat ou de poudre de feuilles plantes indigofères, souvent d'indigotier (ou indigo des indes ou indigo des

teinturiers) ou de pastel des teinturiers (ou guède ou *Isatis tinctoria*) que l'on dilue alors au moment de l'emploi à l'aide d'eau chaude et ladite pâte est ensuite appliquée sur les fibres kératiniques. Cependant ce procédé à partir de ladite pâte présente des inconvénients. Cependant, ce type de coloration ne donne pas entière satisfaction en termes de montée et/ou puissance de la couleur obtenue, ainsi qu'en termes de nuances obtenues. Par ailleurs, le temps de pause est généralement très long.

Autant la couleur obtenue sur des cheveux châains a un effet naturel, autant les cheveux blancs sont généralement colorés en une couleur orange avec le henné ou bleue à mauve avec les plantes indigofères, il est alors difficiles d'obtenir des nuances marrons esthétiques et naturelles (« Hair preparations », *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc.). De plus les colorations obtenues ne sont pas 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)).

A cela s'ajoute les risques de tâchage des vêtements et de la peau avec le henné ou les plantes indigofères lors de la préparation de la « pâte » et également lors de l'application de celle-ci sur les fibres kératiniques, la consistance étant très irrégulière.

Les colorations aux hennés et/ou issues de plante(s) indigofère(s) actuelles sont appliquées sous forme de cataplasme pendant un long temps de pause sur les cheveux puis sont rincées et séchées, en général à l'air libre, sans shampooing terminal afin de permettre à la coloration de s'oxyder à l'air au cours des heures voire des jours suivants. Selon la composition utilisée le temps d'oxydation est plus au moins long mais jamais instantané.

Outre le temps de pause qui est long avec le henné ou plantes indigofères' qui peut varier de plusieurs dizaines de minutes à plusieurs heures (une nuit) selon l'intensité recherchée, sans pouvoir en maîtriser le résultat, le résultat varie également en fonction des fibres à colorer et de la matière première d'indigo ou de henné utilisée.

Il est connu d'utiliser des sels métalliques comme mordant pour améliorer la coloration du henné et des plantes indigofères (*Ullmann's Encyclopedia*, 2006 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 10.1002/14356007.a12 571.pub2 et US 2010/03133362). Il est également connu d'utiliser des sels métalliques pour améliorer la coloration de l'indigo (Vat Dyes - voir *Chem. Rev.* 2011, **111**, 2537–2561, p. 2537-2561). L'utilisation de ces derniers nécessitent un grand savoir faire, multiplie les étapes du procédé, ne respecte pas toujours l'intégrité de la fibre (cosmétique non respectée) et

peu perturber les traitements cosmétiques ultérieurs.

Pour remédier au problème de faible efficacité tinctoriale des colorants naturels, il est par ailleurs connu de « *doper* » la coloration en ajoutant des colorants directs généralement employés en coloration directe tels que les colorants directs nitrés benzéniques, anthraquinoniques, nitropyridiniques, azoïques, méthiniques, azométhiniques, xanthéniques, acridiniques, aziniques ou triarylméthaniques (DE 199 05 707, EP 0 806 199, JP 2010-0001278). 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.

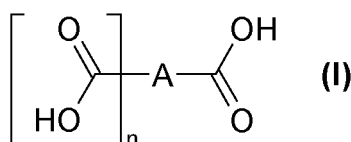
Il existe donc un réel besoin de développer des procédés de colorations à partir de colorant naturels qui permettent d'obtenir des colorations puissantes à partir de henné et/ou de plante(s) indigofère(s), tout en respectant la cosmétique des fibres kératiniques. En particulier, il existe un besoin de mettre à disposition des procédés de coloration de fibres kératiniques à partir de colorants naturels, faciles d'emploi, et rapides qui permettent notamment d'obtenir des colorations moins agressives pour les cheveux et dans un même temps qui résistent aux agents extérieurs (lumière, intempéries, shampooings), qui soient tenaces et homogènes tout en restant puissantes et chromatiques, et permettant d'induire une montée de la couleur satisfaisante à partir de colorants naturels en particulier tels le henné et ceux issus de plantes indigofères.

Ce(s) but(s) est(sont) atteint(s) 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 :

i) au moins une étape de traitement i) desdites fibres mettant en œuvre une composition cosmétique Ci) contenant:

a) un ou plusieurs sel(s) de titane ; en particulier l'atome de titane dudit ou desdits sel(s) est(sont) de degré d'oxydation 2, 3 ou 4 notés Ti(II), Ti(III) ou Ti(IV), de préférence Ti(IV), de préférence choisi parmi les sels organiques ;

b) éventuellement un ou plusieurs acide(s) carboxylique(s) de formule (I) suivante ou un de ses sels ;



Formule (I) dans laquelle :

- A représente un groupe monovalent lorsque n vaut 0 ou polyvalent lorsque n est

- supérieur ou égale à 1, hydrocarboné comprenant de 1 à 50 atomes de carbone, saturé ou insaturé, cyclique ou non cyclique, aromatique ou non aromatique, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou éventuellement substitué notamment par un ou plusieurs groupes hydroxy et/ou amino; de préférence A représente un groupe monovalent (C₁-C₆)alkyle ou polyvalent (C₁-C₆)alkylène éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy et/ou amino ;
- n représente un entier compris inclusivement entre 0 et 10, de préférence n est compris entre 0 et 5, tel que entre 0 et 2 ;
- ii) au moins une étape de coloration ii) avec une composition cosmétique colorante Cii) comprenant c) au moins du henné ;
- iii) au moins une étape de coloration iii) avec une composition cosmétique colorante Ciii) comprenant d) au moins de l'indigo
- iv) éventuellement au moins une étape de rinçage intermédiaire desdites fibres, de préférence avec de l'eau, entre l'étape i) et l'étape ii) ou entre l'étape i) et l'étape iii) (en fonction de l'ordre des étapes ii) et iii)), et/ou éventuellement une étape de rinçage entre l'étape ii) et iii) (ou entre l'étape iii) et ii) (en fonction de l'ordre des étapes ii) et iii)) ;
- étant entendu que les compositions Cii) et Ciii) sont mises en œuvre de façon séquencée, dans n'importe quel ordre,
- étant également entendu que la composition Cii) et la composition Ci) peuvent être une seule et même composition colorante ou bien que la composition Ciii) et la composition Ci) peuvent être une seule et même composition colorante.
- De préférence, l'étape i) de traitement desdites fibres avec une composition cosmétique Ci) est mise en œuvre avant l'étape ii) de coloration avec la composition Cii) et/ou l'étape de coloration iii) avec la composition Ciii), mieux l'étape i) de traitement desdites fibres avec une composition cosmétique Ci) est mise en œuvre avant l'étape ii) de coloration avec la composition Cii) et l'étape de coloration iii) avec la composition Ciii).
- De préférence, le procédé selon l'invention comprend une étape iv) de rinçage intermédiaire entre l'étape i) et l'étape ii) et/ou l'étape iii).
- Ainsi le procédé de coloration selon l'invention met en œuvre au moins deux étapes de coloration avec au moins deux compositions colorantes distinctes: au moins une étape de coloration mettant en œuvre une composition Cii) comprenant au moins du henné, et au moins une étape de coloration mettant en œuvre une composition Ciii) comprenant au moins de l'indigo.
- Le procédé selon l'invention met également en œuvre au moins une étape de traitement avec une composition Ci) comprenant un au moins un sel de titane tel que

défini ci-après. De préférence, l'étape de traitement avec la composition Ci) est la première étape du procédé de coloration selon l'invention.

Selon un premier mode de réalisation, la composition de traitement Ci) est une composition distincte de la composition Cii) et de la composition Ciii).

- 5 Selon un second mode de réalisation, la composition de traitement Ci) et l'une des compositions de coloration Cii) ou Ciii) forment une seule et même composition. Selon ce mode de réalisation, de préférence l'étape de traitement i) et une des étapes de coloration ii) ou iii) sont une seule et même étape, de préférence une seule et même première étape, comprenant alors l'application sur les fibres kératiniques d'une seule et même composition Ci) comprenant alors au moins un sel de titane et selon le cas au moins c) du henné (lorsque ce sont les compositions Ci) et Cii) qui sont une seule et même composition), ou bien comprenant au moins un sel de titane et au moins d) de l'indigo (lorsque ce sont les compositions Ci) et Ciii) qui sont une seule et même composition). Selon ce mode de réalisation, le procédé selon l'invention met alors en œuvre au moins une 2^{ème} étape de coloration avec la composition Cii) comprenant du henné ou bien avec la composition Ciii) comprenant de l'indigo selon le cas.
- 10
- 15

Ainsi, dans tous les cas, le procédé selon l'invention met en œuvre deux étapes distinctes de coloration avec la composition Cii) comprenant au moins du henné, et avec la composition Ciii) comprenant au moins de l'indigo.

- 20 De façon particulièrement préférée, le procédé selon l'invention met en œuvre au moins une étape de rinçage intermédiaire des fibres kératiniques, de préférence avec de l'eau, entre l'application de la composition Ci) et l'application de la composition colorante Ciii) ou Cii) selon le cas en fonction de l'ordre d'application des compositions).

- 25 De façon particulièrement préférée, le procédé selon l'invention met en œuvre au moins une étape de rinçage intermédiaire des fibres kératiniques, de préférence avec de l'eau, entre l'application de la composition Cii) et l'application de la composition Ciii) (ou entre l'application de la composition Ciii) et l'application de la composition Cii) en fonction de l'ordre d'application des compositions).

- 30 Mieux encore le procédé selon l'invention met en œuvre au moins une étape de rinçage intermédiaire des fibres kératiniques, de préférence avec de l'eau, entre l'application de la composition Ci) et l'application de la composition colorante Ciii) ou Cii) selon le cas en fonction de l'ordre d'application des compositions), et au moins une étape de rinçage intermédiaire des fibres kératiniques, de préférence avec de l'eau, entre l'application de la composition Cii) et l'application de la composition Ciii) (ou entre l'application de la composition Ciii) et l'application de la composition Cii) en fonction de l'ordre d'application des compositions).
- 35

- 40 Le procédé selon l'invention présente l'avantage de colorer les fibres kératiniques notamment humaines, avec des résultats de colorations puissantes, chromatiques, résistantes aux lavages, la transpiration, le sébum et à la lumière sans altération des

fibres. De plus les colorations obtenues à partir du procédé selon l'invention sont peu sélectives, c'est-à-dire qu'elles présentent une couleur homogène entre la racine et la pointe des fibres. De plus, le procédé de coloration mis en œuvre permet d'induire « *une montée* » et/ou puissance de la coloration très satisfaisante.

5 Par ailleurs, le temps dévolu à la coloration à partir de produit naturel selon le procédé de l'invention est plus rapide et plus facile. En effet, la mise en œuvre de l'étape de traitement avec la composition Ci) permet de réduire le temps de pause de la ou des compositions de colorations tout en obtenant des propriétés colorielles améliorées. En particulier, le procédé selon l'invention permet d'éviter d'avoir besoin de garder une
10 composition telle qu'un cataplasme sur tête longtemps (pendant plusieurs heures voire une nuit) ou de laisser reposer la composition (le cataplasme par exemple) avant application pendant longtemps (plusieurs heures ou plusieurs jours).

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

a) le ou les sel(s) de titane :

20 La composition cosmétique Ci) mise en œuvre selon l'étape de traitement i) du procédé selon l'invention comprend au moins un ou plusieurs sel(s) de titane ; en particulier l'atome de titane dudit ou desdits sel(s) est(sont) de degré d'oxydation 2, 3 ou 4 notés Ti(II), Ti(III) ou Ti(IV), de préférence Ti(IV).

Le ou les sels de titane de l'invention peuvent être un ou des sel(s) organique(s) ou inorganique(s) de titane. On utilise de préférence un sel organique de titane.

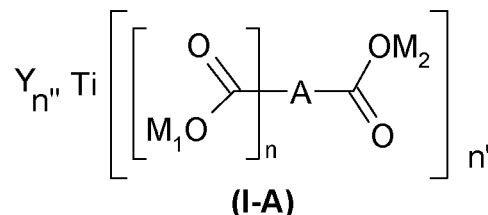
25 Par « *sel organique de titane* », on entend au sens de la présente invention les sels proprement dits issus de l'action d'au moins un acide organique sur le Ti qui peut être de degré d'oxydation 1, 2, 3 ou 4, de préférence de degré d'oxydation 4 noté Ti(IV).

Par « *acide organique* » on entend un acide i.e. un composé capable de libérer un cation ou proton H^+ , ou H_3O^+ en milieux aqueux, qui comporte au moins une chaîne hydrocarbonée en C_1-C_{20} , éventuellement insaturée, linéaire ou ramifiée, un groupe
30 (hétéro)cycloalkyle, ou (hétéro)aryle et au moins une fonction chimique acide étant en particulier choisie parmi carboxy $COOH$, sulfurique SO_3H , SO_2H , et phosphorique PO_3H_2 , PO_4H_2 . Particulièrement le ou les acide(s) organique(s) est(sont) pour former le(s) sel(s) de titane organique de l'invention est(sont) choisi(s) parmi les acides carboxylique(s) de
35 formule (I) telle que définie précédemment et de préférence est ou sont un alpha hydroxy-acide tels que les acides lactiques, glycoliques, tartriques ou citriques.

Préférentiellement le sel organique de titane issu de l'action d'un ou plusieurs acide(s) organique(s) tel(s) que défini(s) précédemment, de préférence acide(s) carboxylique(s) de formule (I) tel(s) que défini(s) précédemment, est un complexe éventuellement chargé
40 (en particulier négativement) qui est complexé par un ou plusieurs groupe(s)

carboxylate(s) d'acide(s) carboxylique(s).

Préférentiellement le ou les sel(s) organique(s) de titane a) de l'invention est(sont) choisi(s) parmi ceux de formule **(I-A)** suivante :



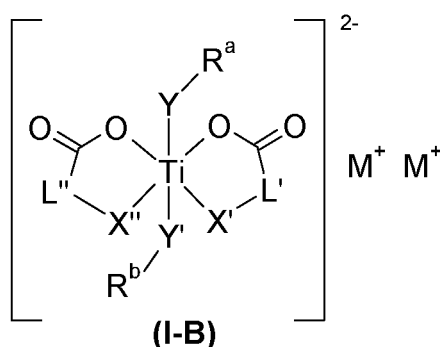
5 Formule **(I-A)** dans laquelle :

- **A** est identique à celui de la formule **(I)**
- **n**, **n'** et **n''** identiques ou différents valent 1, 2, 3 ou 4 avec **n'+n''** valant 6 ;
- **M₁** et **M₂**, identiques ou différents, représentent un contre ion cationique en particulier choisi parmi les cations métalliques alcalin tels que Na, ou K, alcalino-terreux tel que Ca ou organique tel que ammonium, de préférence ammonium ou un atome d'hydrogène ;
- **TiY_{n''}** désignant **Ti(OH)_{n''}**, ou **Ti(O)_{n''/2}**, ou **Ti(OH)_{m1}(O)_{m2}** avec **m₁+m₂ = n''**.

10 Préférentiellement le radical **A** du composé **(I-A)** tel que défini précédemment représente un groupe monovalent (C₁-C₆)alkyle ou polyvalent (C₁-C₆)alkylène éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy ou un ou plusieurs groupes amino, de préférence par un ou plusieurs groupes hydroxy, et **n** représentant un entier compris inclusivement entre 0 et 5, tel que entre 0 et 2, particulièrement le ou les acides carboxyliques utilisés pour former le ou les sels organiques de titane de l'invention sont choisis parmi les α-hydroxyacides et les α-aminoacides ; préférentiellement l'acide

15 est choisi parmi l'acide citrique, l'acide lactique, l'acide malique, l'acide tartrique, et l'acide glycolique, et la sérine, plus préférentiellement choisi parmi l'acide lactique et glycolique.

20 Préférentiellement le ou les sel(s) organique(s) de titane a) de l'invention est(sont) choisi(s) parmi ceux de formule **(I-B)** suivante :



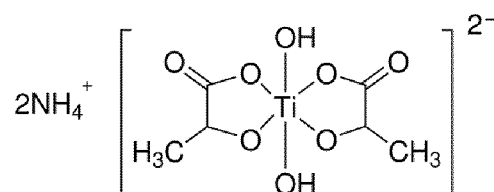
25 Formule **(I-B)** dans laquelle :

- **L'** et **L''**, identiques ou différents, représentent un groupe divalent (hétéro)arylène, (C₁-C₆)alkylène, (C₂-C₆)alkénylène, lesdits groupes alkylène et arylène étant éventuellement substitués par un ou plusieurs atomes ou groupes choisis parmi halogéno, (C₁-C₄)alkyle, hydroxy, thiol, et (di)(C₁-C₄)(alkyl)amino, carboxy, et/ou

éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes tel que oxygène ;
de préférence L' et L'' sont identiques et représentent un groupe méthylène ou éthylène éventuellement substitué par un groupe (C₁-C₄)alkyle ;

- X' et X'', identiques ou différents, représentent un hétéroatome tel que oxygène, soufre ou amino R^c-N avec R^c représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₄)alkyle, de préférence X' et X'' sont identiques et représentent un atome d'oxygène ;
- Y et Y', identiques ou différents, sont tels que définis pour X' et X'', de préférence Y et Y' sont identiques et représentent un atome d'oxygène ;
- R^a et R^b, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, ou un groupe (C₁-C₆)alkyle, (C₂-C₆)alkényle, ou (hétéro)aryle ; particulièrement R^a et R^b, identiques représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₄)alkyle, de préférence hydrogène ;
- M⁺, identique ou différent, représente un contre ion cationique tel que cation métallique alcalin (Na, K), alcalino-terreux (Ca) ou organique tel que ammonium, de préférence ammonium.

De préférence, le ou les sel(s) organique(s) de Titane a) du procédé de coloration est les sel de dihydroxybis(lactato)titaniumIV tel que ceux de formule suivante :



Par « sel inorganique de titane », on entend au sens de la présente invention les sels proprement dits issus de l'action d'un acide inorganique sur le Ti.

Par « acide inorganique » on entend un acide qui ne comporte pas d'atomes de carbone hormis l'acide carbonique.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention le ou les sels de titane a) est(sont) inorganique(s). Il(s) est(sont) particulièrement choisi(s) parmi les halogénures de titane, les sulfates de titane et les phosphates de titane. De préférence les sels de titane inorganiques sont des sels de Ti(II), Ti(III) ou Ti(IV).

De façon préférée, les sels de titane inorganiques sont des sels de Ti(III) ou Ti(IV).

De façon particulièrement préférée, les sels de titane inorganiques sont des sels de Ti(IV).

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le ou les sels de Titane a) est(sont) des sels organiques de titane, et mieux des sels organiques de Ti(IV). Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, le sel organique de Ti est constitué d'un atome de Ti(IV) et de 2 à 3 équivalents molaires d'au moins un acide carboxylique de formule (I).

Le ou les sel(s) de Titane a) est(sont) présent(s) dans la composition cosmétique i) du le procédé de coloration selon l'invention dans une teneur allant de 0,001% à 20% en

poids par rapport au poids total de ladite composition i) telle que définie précédemment.

Particulièrement, le ou les sels organiques de titane ainsi que les sels inorganiques de titane selon l'invention sont solubles dans l'eau dans une proportion d'au moins 0,0001 g/L, mieux d'au moins 1 g/l.

5

b) un ou plusieurs acide(s) carboxylique(s)

La composition cosmétique Ci) mise en œuvre selon l'étape de traitement i) du procédé selon l'invention peut également comprendre un ou plusieurs acide(s) carboxylique(s).

10

Selon une variante avantageuse, la composition cosmétique Ci) mise en œuvre selon l'étape de traitement i) du procédé selon l'invention peut également comprendre b) un ou plusieurs acide(s) carboxylique(s) de formule (I) tel(s) que défini(s) précédemment.

Plus préférentiellement le ou les acides carboxyliques b) sont différents des acides carboxyliques complexés aux sels de Ti, de préférence l'acide glycolique, l'acide lactique, l'acide citrique ou un de ses sels.

Par exemple si l'acide carboxylique complexé au sel de titane a) est l'acide lactique ou son sel carboxylate (lactate), le deuxième acide b) différent de l'acide lactique ou lactate, et peut être par exemple l'acide glycolique.

20 De préférence, l'acide de formule (I) ou ses sels est l'acide glycolique.

Les sels des acides de formule (I) peuvent être des sels de bases organiques ou minérales ou d'agents alcalinisants e) tels que définis ci-après. De préférence les sels sont des sels de soude, d'ammoniaque, ou de potasse ou des sels d'amines organiques comme des alcanolamines.

25 Les acides de formule (I) ou leurs sels peuvent être présents dans la composition Ci) dans une teneur allant de 0,1 à 20% en poids, par rapport au poids total de ladite composition Ci).

c) henné et d) indigo

30 La composition colorante Cii) mise en œuvre dans le procédé selon l'invention comprend au moins du henné. La composition colorante Ciii) mise en œuvre dans le procédé selon l'invention comprend au moins de l'indigo

35 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.

Selon la présente invention, par « indigo » on entend une poudre de plante indigofère et/ou un extrait colorant de plante indigofère, de préférence *Indigofera Tinctoria* ou *Isatis Tinctoria*. La poudre et/ou l'extrait colorant de plante indigofère comprend notamment l'indigo et/ou l'indirubine et/ou l'un de leurs précurseurs glucosylés, tels que l'indican et/ou un isatan.

De préférence, l'indigo utilisé selon la présente invention est sous forme de poudre

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.

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 isojuglone, 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 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.

La composition Cii) utilisée dans le procédé de coloration des fibres kératiniques comprend de préférence au moins 0,1% en poids de henné, par rapport au poids total de ladite composition, plus préférentiellement de 0,2 à 50% en poids, mieux de 0,3 à 30% en poids par rapport au poids total de la composition Cii).

Ces gammes de teneur sont particulièrement préférées lorsque la composition Cii) et la composition Ci) sont deux compositions distinctes, ainsi que lorsque la composition, Ci) et la composition Cii) sont une seule et même composition.

De préférence, la composition colorante Cii) est une composition aqueuse et comprend au moins de l'eau. De préférence, selon ce mode de réalisation la composition Cii) comprend une teneur en eau allant de 10% à 99% en poids, plus particulièrement de 20 % à 90% en poids, mieux de 40 % à 80% en poids par rapport au poids de la composition Cii).

La composition colorante Ciii) mise en œuvre dans le procédé selon l'invention comprend au moins de l'indigo, de préférence sous forme de poudre de plante indigofère), de préférence en fines particules.

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

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

De préférence la plante indigofère est du genre *Indigofera* et plus particulièrement est *Indigofera tinctoria*.

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

La poudre de 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).

- 20 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 10 et 300 μm et plus particulièrement entre 50 et 250 μm

- 25 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.

- La composition Ciii) utilisée dans le procédé de coloration des fibres kératiniques comprend de préférence au moins 0,1% en poids d'indigo, plus préférentiellement de 0,2 à 50% en poids, mieux de 0,3 à 30% en poids par rapport au poids total de la composition Ciii)
- 30

Dans un mode de réalisation, l'indigo est sous forme de poudre de plante indigofère.

- Dans ce mode de réalisation, la composition Ciii) comprend de préférence au moins 5% en poids de poudre de plante indigofère, de préférence de 5 à 50% en poids, mieux de 5% à 30% en poids par rapport au poids total de la composition Ciii).
- 35

Dans un autre mode de réalisation, l'indigo est sous forme d'extrait colorant de plante indigofère.

- Dans ce mode de réalisation, la composition Ciii) comprend de préférence au moins 0,1% en poids d'extrait colorant de plante indigofère, de préférence de 0,1 à 10% en
- 40

poids, mieux de 0,1% à 5% en poids, mieux encore de 0,2 à 1% en poids par rapport au poids total de la composition Ciii).

Ces gammes de teneur sont particulièrement préférées lorsque la composition Ciii) et la composition Ci) sont deux compositions distinctes, ainsi que lorsque la composition, 5 Ci) et la composition Ciii) sont une seule et même composition.

De préférence, la composition colorante Ciii) est une composition aqueuse et comprend au moins de l'eau. De préférence, selon ce mode de réalisation la composition Ciii) comprend une teneur en eau allant de 10% à 99% en poids, plus particulièrement de 20 % à 90% en poids, mieux de 40 % à 80% en poids par rapport au poids de la 10 composition Ciii)

Dans une variante de l'invention, la composition Cii) comprend du henné, de préférence sous forme de poudre, et de l'indigo, de préférence sous forme de poudre de plante(s) indigofère(s)

15 Dans une autre variante de l'invention, la composition Ciii) comprend de l'indigo de préférence sous forme de poudre de plante(s) indigofère(s), et du henné de préférence sous forme de poudre,

Dans une autre variante, la composition Cii) comprend du henné, de préférence sous forme de poudre, et de l'indigo, de préférence sous forme de poudre de plante(s) 20 indigofère(s) et la composition Ciii) comprend de l'indigo, de préférence sous forme de poudre de plante(s) indigofère(s) et du henné, de préférence sous forme de poudre.

le ou les colorant(s) additionnels

Selon un mode de réalisation, la composition colorante Cii) et/ou la composition 25 colorante Ciii) mise en œuvre selon le procédé selon l'invention peut ou peuvent comprendre un ou plusieurs colorant(s) additionnels, différents du henné et de l'indigo tels que décrits précédemment, de préférence choisi(s) parmi les colorants directs synthétiques et les colorants d'origine naturelle. De préférence, le ou les colorant(s) additionnels, différents du henné et de l'indigo tels que décrits précédemment, sont 30 choisi(s) parmi les colorants d'origine naturelle, de préférence choisi(s) parmi les orthodiphénols (également appelés ODPs).

Les ODPs peuvent être naturel(s) ou synthétique(s). Parmi les ODPs naturels, on inclut les composés qui peuvent être présents dans la nature et qui sont reproduits par (hémi)synthèse chimique.

35

Selon un mode de réalisation, le ou les colorants additionnels peuvent être choisis parmi les colorants directs synthétiques additionnels différents du henné et de l'indigo tels que décrits précédemment. En particulier, le ou les colorants directs synthétiques additionnels différents du henné et de l'indigo tels que décrits précédemment sont par

exemple 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
5 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.

10 Selon un autre mode de réalisation préféré, le ou les colorants additionnels peuvent être choisis parmi les colorants naturels additionnels différents du henné et de l'indigo tels que décrits précédemment). 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
15 particulier fines dont les particules ont des tailles identiques à celle de la poudre de henné et/ou de plante(s) indigofère(s) telle que définie précédemment.

De préférence la composition Cii) et/ou la composition Ciii) du procédé selon l'invention ne contien(nen)t pas de colorants directs synthétiques, i.e. qui n'ont pas
20 d'occurrence naturelle.

Les colorants additionnels d'origine naturelle, peuvent notamment être choisis parmi la juglone, l'isatine, la curcumine, la spinulosine, l'apigénidine, les orcéines, les polyphénols ou orthodiphénols (également appelés ODPs dans la suite de la description) et tous les
25 extraits riches en ODPs. On peut également utiliser les extraits ou décoctions contenant ces colorants naturels.

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré de l'invention le ou les colorant(s) additionnels sont choisis parmi les orthodiphénol(s) (également appelés ODP(s)), de préférence un ou plusieurs ODP(s) ou mélanges de composés comprenant
30 un ou plusieurs cycles aromatiques dont au moins un est un cycle benzénique substitué par au moins deux groupes hydroxy (OH) portés par deux atomes de carbone adjacents dudit groupe benzénique étant présent dans la structure du ou des orthodiphénols.

Le ou les ODP(s) selon l'invention peuvent être salifiés ou non. Ils peuvent également se trouver sous forme d'aglycone (sans sucre liés) ou sous forme de composés glycosylés. On peut par exemple utiliser les orthodiphénols tels que ceux décrits dans la
35 demande FR 3 029 405.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition comprend comme ingrédient c) un ou plusieurs Orthodipénol(s) synthétique(s)

Selon un autre mode de réalisation préféré de l'invention, la composition colorante mise en oeuvre dans le procédé de coloration des fibres kératiniques comprend comme colorant un ou plusieurs d'ODP(s) naturel(s).

Plus particulièrement, le ou les ODP(s) utilisable(s) dans le procédé de l'invention selon a) (est)sont en particulier :

- les flavanols comme la catéchine et le gallate d'épichatéchine,
- les flavonols comme la quercétine,
- les anthocyanidines comme la cyanidine, la delphinidine, la pétunidine,
- les anthocyanines ou les anthocyanes comme la myrtilline,
- les orthohydroxybenzoates, par exemple les sels d'acide gallique,
- les flavones comme la lutéoline,
- les hydroxystilbènes, par exemple le tétrahydroxy-3,3',4,5'-stilbène, éventuellement oxylés (par exemple glucosylés),
- la 3,4-dihydroxyphénylalanine et ses dérivés,
- la 2,3-dihydroxyphénylalanine et ses dérivés,
- la 4,5-dihydroxyphénylalanine et ses dérivés,
- les dihydroxycinnamates tels que l'acide caféique et l'acide chlorogénique,
- les orthopolyhydroxycoumarines,
- les orthopolyhydroxyisocoumarines,
- les orthopolyhydroxycoumarones,
- les orthopolyhydroxyisocoumarones,
- les orthopolyhydroxychalcones,
- les orthopolyhydroxychromones,
- les quinones,
- les hydroxyxanthones,
- le 1,2 dihydroxybenzène et ses dérivés,
- le 1,2,4 trihydroxybenzène et ses dérivés,
- le 1,2,3 trihydroxybenzène et ses dérivés,
- le 2,4,5 trihydroxytoluène et ses dérivés,
- les proanthocyanidines et notamment les proanthocyanidines A1, A2, B1, B2, B3 et C1,
- les composés chromaniques et chroméniques
- les proanthocyanines,
- l'acide tannique,
- l'acide ellagique,
- et les mélanges des composés précédents.

De préférence, les ODPs de l'invention sont chroméniques ou chromaniques et sont de préférence choisis parmi l'hématéine, l'hématoxyline, la brasiléine, la brasiline, la santaline A. On peut citer à titre d'exemple l'hématoxyline (Natural Black 1 selon la dénomination INCI) et la braziline (Natural Red 24 selon la dénomination INCI), colorants

de la famille des indochromanes, qui sont accessibles dans le commerce. Ces derniers peuvent exister sous une forme oxydée et être obtenus par voie de synthèse ou par voie d'extraction de plantes ou végétaux connus pour être riches en ces colorants. Les ODPs peuvent être utilisés sous forme d'extraits. On peut utiliser les extraits végétaux suivants (genre et espèces) : *Haematoxylon campechianum*, *Haematoxylon brasiletto*, *Caesalpinia echinata*, *Caesalpinia sappan*, *Caesalpinia spinosa*, et *Caesalpinia Brasiliensis*.

Selon un mode de réalisation les ODPs naturels sont issus d'extraits d'animaux, de bactéries, de champignons, d'algues, de plantes et de fruits utilisés dans leur totalité ou partiellement. En particulier de concernant les plantes les extraits sont issus de fruits dont les agrumes, de légumes, d'arbres, d'arbustes. On peut aussi utiliser des mélanges de ces extraits, riches en ODPs tels que définis précédemment.

De préférence, le ou les ODPs naturels de l'invention sont issus d'extraits de plantes ou de parties de plantes.

Les extraits sont obtenus par extraction de diverses parties de plantes telles que par exemple la racine, le bois, l'écorce, la feuille, la fleur, le fruit, le pépin, la gousse, la pelure.

Parmi les extraits de plantes, on peut citer les extraits de feuilles de thé, de rose.

Parmi les extraits de fruits, on peut citer les extraits de pomme, de raisin (en particulier de pépins de raisin), ou les extraits de fèves et/ou cabosses de cacaoyer.

Parmi les extraits de légumes, on peut citer les extraits de pomme de terre, de pelures d'oignon.

Parmi les extraits de bois d'arbres, on peut citer les extraits d'écorce de pin, les extraits de bois de campêche, bois de pernambouc, bois de sappan et bois de brésil, de préférence. Comme extrait de bois de campêche on peut par exemple utiliser celui dont le nom INCI est EXTRAIT DE CAMPÊCHE OXYDE (HAEMATOXYLON CAMPECHIANUM) commercialisée par SCRD sous la référence HEMATINE HCK S 21.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le ou les colorants additionnels sont des dérivés d'orthodiphénols obtenus à partir de produits naturels, riches en ODPs.

Selon un mode de réalisation préféré, le ou les colorant(s) additionnel(s) de l'invention sont uniquement issus de produits naturels.

Préférentiellement, le ou les colorant(s) additionnel(s) selon l'invention est(sont) choisi(s) parmi la catéchine, la quercétine, l'hématéine, l'hématoxylène, la brasiline, la brasiléine, l'acide gallique, acide tannique et les extraits naturels les contenant choisis parmi le marc de raisin, l'écorce de pin, le thé vert, l'oignon, la fève de cacao, le bois de campêche, le bois rouge et la noix de galle, et leurs mélanges.

De préférence, lorsqu'ils sont présents, les colorants additionnels, différents du

henné et de l'indigo et de préférence choisis parmi les colorants d'origine naturelle, sont présents dans la composition colorante Cii) et/ou dans la composition Ciii) en une teneur allant de 0,001 à 20% en poids ; de préférence de 0,001% à 10% en poids, de préférence de 0,05% à 5% en poids, par rapport au poids de la composition considérée.

Il est entendu que la présence de henné dans la composition Cii) n'exclue pas la possibilité de la présence d'indigo dans cette même composition et/ou d'un ou plusieurs autre(s) colorant(s) naturel(s) et/ou colorant(s) direct(s) synthétique(s), ou leurs mélanges.

De même, la présence d'indigo dans la composition Ciii) n'exclue pas la possibilité de la présence de Henné dans cette même composition et/ou d'un ou plusieurs autre(s) colorant(s) naturel(s) et/ou colorant(s) direct(s) synthétique(s), ou leurs mélanges

Ainsi, selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition colorante Cii) ou la composition colorante Ciii) peut comprendre un mélange de henné, de préférence sous forme de poudre de henné, et d'indigo, de préférence sous forme de poudre de plante(s) indigofère(s). Toutefois, selon ce mode de réalisation, le procédé selon l'invention met tout de même en œuvre deux étapes de coloration mettant en œuvre chacune une composition colorante distincte Cii) et Ciii), l'une des deux compositions comprenant alors un mélange de henné, de préférence sous forme de poudre de henné, et d'indigo, de préférence sous forme de poudre de plante(s) indigofère(s).

Solvants organiques

Selon un mode de réalisation particulier, la composition colorante Cii) mise en œuvre dans le procédé selon l'invention comprend un ou plusieurs solvants organiques.

Selon un mode de réalisation particulier, la composition colorante Ciii) mise en œuvre dans le procédé selon l'invention comprend un ou plusieurs solvants organiques.

Selon un mode de réalisation particulier, les compositions Cii) et Ciii) mises en œuvre dans le procédé selon l'invention comprennent un ou plusieurs solvants organiques.

Selon un mode de réalisation particulier, la composition de traitement Ci) mise en œuvre dans le procédé selon l'invention comprend un ou plusieurs solvants organiques.

Par « solvant organique », on entend une substance organique capable de dissoudre ou disperser une autre substance sans la modifier chimiquement.

En particulier, le ou les solvants organiques sont liquides.

De préférence, le ou lesdit(s) solvants organiques est/sont 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 monométhyléther du diéthylèneglycol, l'hexylène glycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, et leurs mélanges.

De préférence, le ou les solvant(s) organique(s) est/sont choisi(s) parmi les composés organiques liquides présentant une valeur du paramètre de solubilité δH de Hansen supérieur à 0 et inférieur à 16 MPa^{1/2} (pouvant également être appelés des composés hydrotropes dans le cadre de la présente invention), de préférence choisis parmi les alcanols à substituants aryle et encore plus préférentiellement l'alcool benzylique.

Par composé hydrotrope, on entend au sens de la présente invention un composé susceptible d'augmenter la solubilité des composés hydrophobes dans les phases aqueuses.

Lesdits composés hydrotropes présentent plus préférentiellement un paramètre de solubilité δH de Hansen compris entre 5 et 15,8 MPa^{1/2}, encore plus préférentiellement entre 8 et 15,8 MPa^{1/2}, et mieux entre 8 et 15 MPa^{1/2}.

Ces composés sont liquides à la température de 25°C et à pression atmosphérique (760 mm Hg, soit 1,013.10⁵ Pa).

Le ou les composés présentant une valeur du paramètre de solubilité δH de Hansen, telle que définie précédemment, sont par exemple décrit dans l'ouvrage de référence «Hansen solubility parameters A user's handbook, Charles M.HANSEN », CRC Press, 2000, pages 167 à 185, ou bien dans l'ouvrage « Handbook of Solubility Parameters and other cohesion parameters », CRC, Press, pages 95 à 121 et pages 177 à 185.

Cette valeur du paramètre de solubilité δH est liée à la formation de liaisons hydrogènes. On peut rappeler, qu'il existe trois types majeurs d'interactions dans les composés organiques, les interactions non polaires, les interactions dipôle-dipôle permanent et les interactions de type liaisons hydrogène, ces dernières faisant l'objet du paramètre définissant le composé hydrotrope présent dans la composition mise en œuvre conformément à l'invention.

En particulier, l'ouvrage « Handbook of Solubility Parameters and other cohesion parameters », CRC Press, pages 95 à 121 et pages 177 à 185, donne l'équation $\delta H = (\sum^z U_h/V)^{1/2}$

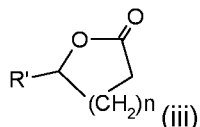
où, ${}^2U_h$ (en $J \cdot mol^{-1}$) décrit les contributions du groupe fonctionnel considéré dans les paramètres de solubilité liés aux liaisons hydrogènes (valeurs en table 14, page 183), ce paramètre ${}^2U_h$ étant également décrit dans l'ouvrage « The relation between surface tension and solubility parameter in liquids », Bagda, E, Farbe Lack, 84, 212, 1978 ; et V est le volume de la molécule.

Il est à noter que la valeur du paramètre de solubilité δH est usuellement donnée pour une température de 25°C et à pression atmosphérique (760 mm de Hg, soit $1,013 \cdot 10^5$ Pa).

En particulier, les composés organiques liquides présentant une valeur du paramètre de solubilité δH de Hansen supérieur à 0 et inférieur à 16 MPa $^{1/2}$, sont des composés non ioniques.

Le ou lesdit(s) solvants organiques est/sont de préférence choisi(s) parmi:

- les éthers d'alcools, en particulier les éthers en C_1-C_4 d'alcools en C_5-C_{30} , saturés de préférence, linéaires ou ramifiés, éventuellement interrompus par une ou plusieurs fonctions éthers non adjacentes ;
- les esters aliphatiques d'acides carboxyliques en C_1-C_4 et d'alcools mono ou poly-hydroxylés en C_3-C_{10} , interrompus par une ou plusieurs fonctions éthers non adjacentes ;
- les éthers aromatiques, en particulier en C_6-C_{10} , d'alkyle en C_1-C_6 éventuellement porteur d'un groupement hydroxyle,
- les éthers aryl(C_6-C_{10})alkyle(C_1-C_6), d'alkyle en C_1-C_6 éventuellement porteur d'un groupement hydroxyle,
- les alcanols à substituants aryle, de préférence pour lesquels la partie aryle est en C_6-C_{10} , avantageusement en C_6 , et la partie alkyle de l'alcanol en C_1-C_4 cette partie alkyle pouvant être terminée ou interrompue par un hétéroatome, avantageusement l'oxygène ou un groupe hydroxyle, de préférence tel que l'alcool benzylique ;
- les lactones de préférence de formule (iii), ainsi que leurs mélanges, avec :



dans laquelle R' représente un hydrogène, un alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_8 , un hydroxyalkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_4 , n vaut 1, 2 ou 3 et de préférence, R' représente un hydrogène, un alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_6 , un hydroxyalkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_2 .

A titre d'exemples particulièrement avantageux de lactones, on peut citer la γ -butyrolactone.

On peut encore citer certains alcanols liquides, comme par exemple le 1-pentanol.

De préférence, le ou lesdit(s) solvants organiques est/sont choisi(s) parmi : les éthers d'alcools, les esters aliphatiques, les éthers aromatiques, les alcanols à substituants aryle et leurs mélanges.

Encore plus préférentiellement, le ou lesdit(s) solvants organiques est/sont choisi(s) parmi le dipropylène glycol monométhyléther acétate, le dipropylène glycol méthyléther, le dipropylène glycol mono n-butyl éther (dont le nom INCI est le PPG-2 BUTYL ETHER) , le tripropylène glycol méthyléther, le propylène glycol n-butyl éther, le propylène glycol n-propyl éther, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, le 3-phényl-1-propanol, le 2-phényl-1-propanol, l'alcool benzylique, le benzyloxyéthanol, le phénoxyéthanol, et les mélanges de ces composés.

De préférence, le ou lesdit(s) solvants organiques est/sont choisi(s) parmi les alcanols à substituants aryle et encore plus préférentiellement l'alcool benzylique.

Lorsqu'il(s) est(sont) présent(s), le ou les solvant(s) organique(s) représente(nt) de préférence une teneur totale variant de 0,5 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 de traitement Ci) et/ou de la composition colorante Cii) et/ou de la composition colorante Ciii).

Lorsqu'il(s) est (sont) présent(s), De préférence, le ou lesdit(s) solvants organiques représentent une teneur totale variant de 0,5 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition Ci).

Selon un mode de réalisation préféré, le procédé selon l'invention ne met pas en œuvre d'agent oxydant chimique.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le procédé selon l'invention ne met pas en œuvre de peroxyde d'hydrogène. De façon préférée, selon ce mode de réalisation, le procédé selon l'invention ne met pas en œuvre de d'agent oxydant chimique.

Le ou les acides

Les compositions mises en œuvre selon le procédé de l'invention peuvent également comprendre un ou plusieurs, identiques ou différents, acides.

De préférence, la composition Ci) comprend un ou plusieurs acides.

De préférence le ou les acide(s) possèdent une pKa inférieur ou égal à 6. Les acides peuvent posséder un ou plusieurs protons labiles de sorte que lesdits acides peuvent

comporter plusieurs pKa auquel cas par pKa au sens de l'invention on entend le pKa le plus faible ou également appelé le premier pKa. Par exemple, les valeurs de pKa de l'acide orthophosphorique sont les suivantes

Réaction de dissociation	Valeur de pK_a
$H_3PO_4 \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H^+$	$pK_{a1} = 2,15$
$H_2PO_4^- \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H^+$	$pK_{a2} = 7,20$
$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H^+$	$pK_{a3} = 12,37$

5 La valeur en question de pKa à prendre en considération inférieure ou égale à 6 est le pKa1 de 2,15.

Les pKa sont des pKa déterminés à 25°C.

10 Les pKa sont déterminés par des méthodes classiques connues par l'homme du métier ou accessibles dans les revues scientifiques telles que le Handbook. Plus particulièrement les pKa sont des pKa mesurés et éventuellement corrigés par calcul en fonction de la température si obtenus à une température différente de 25°C.

Les acides peuvent être organiques ou minéraux.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention le ou les acides est/sont choisi parmi les acides minéraux qui sont de préférence choisis parmi les acides chlorhydrique et phosphorique et sulfurique.

15 Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux l'ingrédient est choisi parmi les acides organiques.

20 Les acides de l'invention sont de préférence des acides mono ou polycarboxyliques et de préférence mono, di ou tricarboxyliques. Ils peuvent être saturés ou insaturés, aromatiques ou aliphatiques, hétérocycliques ou non hétérocycliques et éventuellement se présenter sous forme de lactones.

25 Les acides de l'invention peuvent être choisis parmi les acides suivants : acides acétique, ascorbique, adipique, aspartique, benzoïque, cinnamique, citrique, érythorbique, fumarique, gentisique, gluconique, glutamique, glutarique, glycérique, glycolique, glyoxylique, lactique, maléique, malique, mandélique, oxalique, oxoglutarique, phénylacétique, picolinique, pyruvique, salicylique, sorbique, succinique, tartrique, et tartronique.

De préférence les acides organiques selon l'invention comprennent moins de 10 atomes de carbone.

30 Dans une variante de l'invention, les acides de l'invention sont choisis parmi les hydroxyacides, en particulier les hydroxyacides di ou tricarboxyliques, de préférence tricarboxyliques.

Dans une autre variante de l'invention, les acides de l'invention sont aliphatiques et saturés.

35 Selon un mode de réalisation particulier le ou les acides de pKa inférieur ou égal à 6 est l'acide citrique.

Selon l'invention, le ou les acides de pKa inférieur ou égal à 6 utilisés représentent de préférence, de 0.001% à 15% en poids du poids total de la ou des compositions contenant le ou les dits acides et encore plus préférentiellement de 0,1 % à 10% en poids, mieux de 0,5 à 5% en poids par rapport au poids de la composition considérée.

5

pH des compositions :

De façon préférée, le pH d'au moins une des compositions cosmétiques est acide, i.e. présente un pH inférieur à 7,0, de préférence inférieur à 5,0, particulièrement à un pH compris inclusivement entre 0 et 4, plus particulièrement compris entre 0,5 et 3,5, de préférence entre 1 et 3. De préférence la composition Ci) est acide (c'est-à-dire présente un pH inférieur à 7,0), de préférence possède un pH inférieur à 5,0, particulièrement à un pH compris entre 0 et 4, plus particulièrement compris entre 0,5 et 3,5, de préférence entre 1 et 3.

10

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition Ci) contenant le ou les sels de titane ne contient pas d'agent alcalinisant et présente un pH inférieur à 7, et de préférence inférieur à 5, particulièrement à un pH compris entre 0 et 4.

15

Le pH de ces compositions peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents alcalinisants tels que définis précédemment ou à partir d'agents acidifiants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques ou bien encore à l'aide de systèmes tampons classiques. Parmi les agents acidifiants des compositions utilisées dans l'invention, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique.

20

Les compositions:

25

Les compositions mises en œuvre dans le procédé selon l'invention comprennent généralement de l'eau ou un mélange d'eau et d'un ou plusieurs solvants organiques ou un mélange de solvants organiques.

Les adjuvants :

30

Les compositions du procédé de coloration conforme à l'invention peuvent également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, 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 silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des

35

40

agents conservateurs, des agents opacifiant.

Lesdits adjuvants sont choisis de préférence parmi des agents tensioactifs tels que des tensioactifs anioniques, non ioniques ou leurs mélanges et des agents épaississants minéraux ou organiques.

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.

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 aux composition(s) utiles dans le procédé de coloration conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

La ou les composition(s) cosmétique(s) mises en œuvres selon le procédé selon l'invention peuvent se présenter sous des formes galéniques diverses, telles qu'une poudre, une lotion, une mousse, une crème, un gel ou sous tout autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques. Elles peuvent également être conditionnées en flacon pompe sans propulseur ou sous pression en flacon aérosol en présence d'un agent propulseur et former une mousse.

Procédé de coloration en plusieurs étapes

Le procédé de coloration des fibres kératiniques de l'invention, met en œuvre plusieurs étapes, comprenant:

- i) au moins une étape de traitement avec une composition Ci), telle que définie précédemment,
 - ii) au moins une étape de coloration ii) avec une composition cosmétique colorante Cii) comprenant c) au moins du henné,
 - iii) au moins une étape de coloration iii) avec une composition cosmétique colorante Ciii) comprenant d) au moins de l'indigo ;
 - iv) éventuellement au moins une étape de rinçage intermédiaire desdites fibres, de préférence avec de l'eau, entre l'étape i) et l'étape ii) ou entre l'étape i) et l'étape iii) (en fonction de l'ordre des étapes ii) et iii)), et éventuellement une étape de rinçage entre l'étape ii) et iii) (ou entre l'étape iii) et ii) (en fonction de l'ordre des étapes ii) et iii)) ;
- étant entendu que les compositions Cii) et Ciii) sont mises en œuvre de façon séquencée, dans n'importe quel ordre,
- étant également entendu que la composition Cii) et la composition Ci) peuvent être une seule et même composition colorante ou bien que la composition Ciii) et la

composition Ci) peuvent être une seule et même composition colorante.

De préférence, l'étape i) de traitement desdites fibres avec une composition cosmétique Ci) est mise en œuvre avant l'étape ii) de coloration avec la composition Cii) et/ou l'étape de coloration iii) avec la composition Ciii), mieux l'étape i) de traitement
5 desdites fibres avec une composition cosmétique Ci) est mise en œuvre avant l'étape ii) de coloration avec la composition Cii) et l'étape de coloration iii) avec la composition Ciii)

De préférence, le procédé selon l'invention comprend une étape iv) de rinçage intermédiaire entre l'étape i) et l'étape ii) et/ou l'étape iii).

10 Ainsi, le procédé selon l'invention met en œuvre au moins 2 étapes de coloration distinctes l'une de l'autre : au moins une étape de coloration avec une composition Cii) comprenant du henné et au moins une étape de coloration avec une composition Ciii) comprenant de l'indigo, de préférence ces deux étapes de coloration sont précédées d'au
15 moins une étape de traitement avec une composition Ci) ou bien la première composition colorante qui est appliquée forme une seule et même composition avec la composition de prétraitement Ci).

Selon un premier mode de réalisation préféré de l'invention, l'étape de traitement avec la composition Ci) est mise en œuvre préalablement à la première étape de coloration avec la composition Cii) ou Ciii), il s'agit alors d'une étape de pré-traitement
20 avec la composition Ci).

Selon un second mode de réalisation de l'invention, l'étape de traitement avec la composition Ci) est mise en œuvre en même temps que la première étape de coloration avec la composition Cii) ou Ciii) selon le cas. Selon ce mode de réalisation, la
25 composition Ci) et l'une des compositions Cii) et Ciii) forment une seule et même composition, pouvant éventuellement être mélangées extemporanément, ou bien étant appliquées successivement sur les fibres kératiniques sans rinçage intermédiaire.

Etape de Rinçage intermédiaire

30 Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le procédé selon l'invention met en œuvre une étape de rinçage intermédiaire entre l'étape de coloration ii) avec la composition (Cii) et l'étape de Coloration iii) avec la composition Ciii) (ou l'inverse en fonction de l'ordre de mise en œuvre des étapes de coloration.

35 De plus, selon le mode de réalisation du procédé selon l'invention selon lequel la composition de traitement Ci) est une composition distincte de la composition Cii) et de la composition Ciii) , le procédé selon l'invention met de préférence en œuvre une étape de rinçage intermédiaire des fibres kératiniques, de préférence avec de l'eau, entre l'étape i) de traitement avec la composition Ci) et l'étape de coloration ii) ou iii) (en fonction de
40 l'ordre des étapes ii) et iii)).

De façon préférée la ou les étapes de rinçage intermédiaire des fibres kératiniques est/sont de préférence réalisée(s) avec une composition comprenant de l'eau.

En particulier, selon un mode de réalisation préféré de l'invention, ladite ou lesdites
 5 étape(s) de rinçage intermédiaire est/sont réalisée(s) exclusivement avec de l'eau, sans ajout d'un composé additionnel. Selon un autre mode de réalisation, la composition utilisée pour réaliser ladite ou lesdites étapes de rinçage peut/peuvent également comprendre un ou plusieurs composés additionnels.

10 Selon un mode de réalisation de l'invention, lorsque les compositions Ci), Cii) et Ciii) sont trois compositions distinctes les unes des autres. De façon préférée, selon ce mode de réalisation, le procédé de coloration selon l'invention met en œuvre l'application sur lesdites fibres de la composition Ci) telle que définie précédemment, puis un rinçage
 15 desdites fibres de préférence à l'eau, puis l'application sur lesdites fibres de la composition Cii) ou de la composition colorante Ciii) telle que définie précédemment, puis une nouvelle étape de rinçage intermédiaire de préférence à l'eau desdites fibres, puis l'application sur lesdites fibres de l'autre composition colorante Cii) ou Ciii).

Particulièrement dans le procédé de coloration de l'invention le temps de pause sur
 20 les fibres kératiniques de la composition Ci) telle que définie précédemment est compris entre 1 minutes et 2 heures, plus particulièrement entre 1 minutes et 1 heure, de préférence entre 3 et 15 minutes. Préférentiellement la pause de la composition Ci) sur les fibres kératiniques est réalisée à une température comprise entre 20 °C et 50 °C, plus préférentiellement entre la température ambiante (27 °C) et 40 °C.

25 Entre l'application des compositions Cii) et Ciii) ou Ciii) et Cii), au moins une étape de rinçage est de préférence réalisée dans le procédé de l'invention

Le temps de pause de la composition Cii) et/ou de la composition Ciii), sur les fibres
 kératiniques est compris entre 1 minutes et 2 heures, de préférence entre 5 minutes et 1 heures, plus préférentiellement le temps de pause est de 10 à 30 minutes.
 30 Préférentiellement la pause de la composition Cii) et/ou de la composition Ciii) sur les fibres kératiniques est/sont réalisée(s) à une température comprise entre 20 °C et 50 °C, préférentiellement entre la température ambiante (27 °C) et 40 °C.

Lorsque la composition Ci) forme une seule et même composition avec la composition Cii) ou avec la composition Ciii), le temps de pause de cette composition colorante de
 35 traitement Ci) sur les fibres kératiniques est de préférence compris entre 1 minute et 2 heures, de préférence entre 5 minutes et 1 heure, plus préférentiellement le temps de pause est de 5 à 30 minutes. Préférentiellement, selon ce mode de réalisation, la pose de la composition colorante de traitement Ci) sur les fibres kératiniques est réalisée à une température comprise entre 20 °C et 50 °C, préférentiellement entre la température
 40 ambiante (27 °C) et 40 °C.

De préférence, lorsqu'il n'y a pas d'étape de rinçage intermédiaires entre les étapes d'application ii) et iii) des compositions Cii) et Ciii) respectivement, le temps d'attente entre l'application des deux compositions varie de 1 minute à 2 heures, de préférence de 5 minutes à 1 heure, plus préférentiellement le temps d'attente est de 5 à 30 minutes

De préférence au moins une des compositions mise(s) en œuvre dans le procédé de coloration est à pH acide, i.e. inférieur à 7,0, de préférence inférieur à 5, particulièrement à un pH compris inclusivement entre 0 et 4, plus particulièrement entre 0,5 et 3,5 et plus préférentiellement entre 1 et 3. En particulier la composition Ci) et/ou la composition Cii) selon l'invention est/sont à pH acide de préférence inférieur à 5, particulièrement à un pH compris inclusivement entre 0 et 4, plus particulièrement entre 0,5 et 3,5 et plus préférentiellement entre 1 et 3.

De préférence, les compositions Ci), Cii), et Ciii) mises en œuvre dans le procédé de l'invention sont aqueuses.

Dans le cas où la composition Ci) est appliquée en premier, après l'application de la composition Ci), l'éventuel rinçage des fibres kératiniques et l'application des compositions Cii) et Ciii) (ou l'inverse) avec de préférence un rinçage intermédiaire entre l'application des deux compositions colorantes le procédé de coloration de l'invention peut mettre en œuvre un ou plusieurs shampoings, suivi d'un ou plusieurs rinçage à l'eau des fibres kératiniques et éventuellement suivi d'un séchage par un traitement thermique par chauffage à une température comprise entre 30 et 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.

On peut également utiliser, à la fois comme moyen de chauffage et de lissage de la chevelure, un fer chauffant à une température comprise entre 60 et 220°C et de préférence entre 120 et 200°C.

Par séchage on entend l'action d'évaporer des solvants organiques et/ou de l'eau se trouvant dans une ou plusieurs compositions utilisées dans le procédé de l'invention, comprenant ou non un ou plusieurs ingrédients a) à e) tels que définis précédemment. Le séchage peut se faire par source thermique (convection, conduction ou rayonnement) en envoyant par exemple un courant gazeux chaud tel que l'air nécessaire à l'évaporation du ou des solvants. A titre de source thermique on peut citer un sèche-cheveux, de casques à cheveux, d'un fer à lisser les 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).

Dans tous les modes particuliers et variantes des procédés précédemment décrits les compositions évoquées sont des compositions prêtes à l'emploi qui peuvent résulter du mélange extemporané de deux ou plus de deux compositions et notamment de

compositions présentes dans des kits de teintures.

Les exemples suivants servent à illustrer l'invention sans toutefois présenter un caractère limitatif.

5

Exemple 1 : On a préparé les compositions suivantes à partir des ingrédients suivants dans les proportions indiquées en gramme de matière première:

Traitement titane :	composition 1
Acide Glycolique	15
Dihydroxybis(ammonium lactato) titanium(IV) à 50% en poids	10.3
CETYL HYDROXYETHYLCELLULOSE commercialisé par Ashland sous la dénomination NATROSOL PLUS 330 CS	1.3
COPOLYMERE ACRYLAMIDE/ACRYLAMIDO 2-METHYL PROPANE SULFONATE DESODIUM EN EMULSION INVERSE A 40% DANS ISOPARAFFINE/EAU commercialisé par SEPPIC sous la dénomination SEPIGEL 305	2.5
Eau	qsp 100
Agent de pH (acide chlorhydrique)	Qsp pH=2.2 ± 0.2

10

▪ Composition colorante :

	composition A
Poudre de henné (LAWSONIA INERMIS LEAF POWDER) NATUREL	12.5
Poudre d'indigo (INDIGOFERA TINCTORIA LEAF POWDER)	12.5
Eau chaude à 40°C	qsp 100

Procédé de coloration selon l'invention :

15

La composition 1 est appliquée sur mèche de cheveux caucasiens à 90% de cheveux blancs naturels à raison de 1g de composition pour 1 gramme de cheveu, et laissée poser 15 minutes à 33°C puis rincées.

Puis la composition colorante A a été préparée juste avant emploi et a été appliquée une première fois à 33°C avec un temps de pause de 15 minutes (à raison de 20g de composition pour 1 gramme de cheveu sur la mèche de cheveux blanc naturel

préalablement traitée avec la composition 1.

Après un rinçage intermédiaire, la composition colorante A a été appliquée une seconde fois sur la mèche de cheveu, de manière analogue à la première fois.

5

Procédé de coloration comparatif hors invention :

De façon comparative, on a appliqué la composition colorante A sans étape de traitement avec la composition 1, sur des mèches de cheveux caucasiens à 90% de cheveux blancs naturels une première fois à 33°C avec un temps de pause de 15 minutes (à raison de 20g de composition pour 1 gramme de cheveu).

10

Après un rinçage intermédiaire, la composition colorante A a été appliquée une seconde fois de manière analogue sur les mèches.

15

A l'issue de ces temps de pause, les mèches sont rincées, puis séchées au casque.

Les mesures colorimétriques ont été réalisées à l'aide d'un spectrocolorimètre Minolta CM3600D (illuminant D65, angle 10°, composante spéculaire incluse) dans le système CIELab.

20

Dans ce système, L* représente la clarté. Plus la valeur de L* est faible, plus la coloration obtenue est foncée et puissante.

La montée de la couleur est représentée par l'écart de couleur ΔE entre la mèche non colorée et la mèche colorée : plus la valeur de ΔE est élevée, plus la montée de la couleur est importante. Cette valeur est calculée à partir de l'équation suivante (i) :

25

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

30

Dans l'équation (i), L*, a* et b* représentent les valeurs mesurées sur des mèches de cheveux non colorés, et L₀*, a₀* et b₀* représentent les valeurs mesurées sur des mèches de cheveux colorés.

Les résultats sont répertoriés dans le tableau ci-dessous :

35

Cheveux	couleur	L*	a*	b*	DE* montée	Couleur
<i>Référence cheveu non teint</i>						
<i>Naturels caucasien 90% blancs</i>	<i>BN</i>	<i>66.46</i>	<i>0.66</i>	<i>17.29</i>	<i>-</i>	<i>-</i>

Cheveux teints par la composition A appliquée 2 fois successivement, sans étape de traitement avec la composition 1 comprenant le Titane						
composition A 2 X 15 mn	BN	34.59	11.4	14.82	33.72	Marron clair
Cheveux teints par la composition A appliquée 2 fois, avec traitement préalable avec la composition 1						
Etape de traitement avec la composition 1 puis deux étapes de coloration avec la composition A (2 X 15 mn)	BN	23.67	7.66	4.95	45.08	Marron soutenu

- On a observé que les mèches colorées selon le procédé de l'invention sont très intensément colorées en marron tandis que celles qui n'ont pas eu d'étape de traitement avec la composition 1 comprenant du titane (composition 1) sont plus faiblement colorées, avec un temps de pause identique des compositions colorantes.

Exemple 2

On a préparé les compositions suivantes à partir des ingrédients suivants dans les proportions suivantes indiquées en gramme de matière première:

- 10 ■ traitement titane:

	Composition 1 (Ci) de traitement titane
Acide Glycolique	15
Dihydroxybis(ammonium lactato) titanium(IV) à 50% en poids	10.3
CETYL HYDROXYETHYLCELLULOSE commercialisé par Ashland sous la dénomination NATROSOL PLUS 330 CS	1.3
COPOLYMERE ACRYLAMIDE/ACRYLAMIDO 2-METHYL PROPANE SULFONATE DESODIUM EN EMULSION INVERSE A 40% DANS ISOPARAFFINE/EAU commercialisé par SEPPIC sous la dénomination SEPIGEL 305	2.5
Eau	qsp 100
Agent de pH (acide chlorhydrique)	Qsp pH=2.2 ± 0.2

- Compositions colorantes :

	Composition B	Composition C
--	---------------	---------------

	(Composition Cii)	(Composition Ciii)
Poudre de henné (LAWSONIA INERMIS LEAF POWDER) NATUREL	25	-
Poudre d'indigo (INDIGOFERA TINCTORIA LEAF POWDER)	-	25
Acide citrique	qs pH 3.8	-
Eau	qsp 100	qsp 100

Procédé de coloration selon l'invention :

La composition 1 a été appliquée sur mèche cheveux caucasiens à 90% de cheveux blancs naturels à raison de 1g de composition pour 1 gramme de cheveu, et laissée
5 poser 15 minutes à 33°C puis rincée.

Puis les compositions colorantes B et C ont été préparées juste avant emploi et ont ensuite été appliquées successivement sur la mèche traitée préalablement avec la composition 1, à raison de 20g de composition pour 1 gramme de cheveu :

- la composition B a ensuite été alors appliquée et laissée poser 15 minutes à 33°C
10 puis rincée,
- et enfin la composition colorante C a alors été appliquée et laissée poser 15 minutes à 33°C.

Procédé de coloration comparatif hors invention :

15 De façon comparative les compositions B puis C ont été appliquées dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment, sur mèche cheveux caucasiens à 90% de cheveux blancs naturels n'ayant pas subi d'étape de traitement avec la composition 1, dans les mêmes conditions

A l'issue de ces temps de pause, les mèches sont rincées, puis séchées au casque.

20

Evaluation Visuelle :

On a observé que les mèches colorées selon le procédé de l'invention sont très intensément colorées en marron foncé tandis que celles colorées selon le procédé comparatif ne mettant pas en œuvre d'étape de traitement avec la composition
25 comprenant le sel de titane (composition 1) sont plus faiblement colorées en marron clair.

Ces résultats sont confirmés par les mesures de L. a. et b du spectrophotomètre, et en particulier de L, et ΔE (montée de la couleur).

30 Les mesures colorimétriques ont été réalisées à l'aide d'un spectrocolorimètre Minolta CM3600D (illuminant D65, angle 10°, composante spéculaire incluse) dans le système CIELab.

Dans ce système, L^* représente la clarté. Plus la valeur de L^* est faible, plus la coloration obtenue est foncée et puissante.

La montée de la couleur est représentée par l'écart de couleur ΔE entre la mèche non colorée et la mèche colorée : plus la valeur de ΔE est élevée, plus la montée de la couleur est importante. Cette valeur est calculée à partir de l'équation suivante (i) :

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

Dans l'équation (i), L^* , a^* et b^* représentent les valeurs mesurées sur des mèches de cheveux non colorés, et L_0^* , a_0^* et b_0^* représentent les valeurs mesurées sur des mèches de cheveux colorés.

Les résultats sont répertoriés dans le tableau ci-dessous :

Cheveux	couleur	L^*	a^*	b^*	DE^* montée	Couleur
<i>Référence cheveu non teint</i>						
<i>Naturels caucasien 90% blancs</i>	BN	65,27	1,14	16,86	-	-
Cheveux teints par les compositions B et C sans traitement avec la compo 1						
composition B puis composition C	BN	35,12	10,43	8,45	32,65	Marron clair
Cheveux teints par les compositions B et C avec traitement avec la compo 1						
composition 1 puis composition B puis composition C	BN	28,37	7,57	8,09	38,46	Marron foncé

Il apparait d'après les résultats ci-dessus que l'on a obtenu une coloration très intense avec le procédé de coloration selon l'invention puisque la valeur de L diminue fortement et est plus faible avec le procédé selon l'invention, par rapport au procédé comparatif. De plus la montée de la couleur ΔE des mèches colorées selon le procédé de l'invention est supérieure à celle obtenue selon le procédé comparatif.

Exemple 4

On a préparé les compositions suivantes à partir des ingrédients suivants dans les proportions suivantes indiquées en gramme de matière première:

- traitement titane:

composition 3

	(composition de traitement titane Ci)
Acide Glycolique	7.5
Dihydroxybis(ammonium lactato) titanium(IV) à 50% en poids	5.1
Poudre de henné (LAWSONIA INERMIS) NATUREL	8.8
Eau chaude à 40°C	qsp 100
Agent de pH	Qsp pH=2 ± 0.3

▪ Compositions colorantes :

	composition E	composition F
Poudre d'indigo (INDIGOFERA TINCTORIA LEAF POWDER)	14.7	14.7
EXTRAIT DE CAMPÊCHE OXYDE (HAEMATOKYLON CAMPECHIANUM) commercialisée par SCRD sous la référence HEMATINE HCK S 21	8	8
Alcool Benzylique	-	10
Ethanol		24
Acide citrique	-	6.6
Eau	eau chaude à 40°C qsp 100g	eau chaude à 40°C qsp 100g

Protocole

- 5 La composition 3 a été appliquée sur deux mèches de cheveux caucasiens à 90% de cheveux blancs naturels, à raison de 1g de composition pour 1 gramme de cheveu, et laissées poser 15 minutes à 33°C puis rincées,

- 10 Puis la composition colorante E a été appliquée sur l'une des mèches ainsi traitée avec la composition 3, et la composition F a été appliquée sur l'autre mèche, à raison de 2.5 g de composition pour 1 gramme de cheveu, et laissées poser 30 minutes à 33°C pour la composition E et 60 minutes à 33°C pour la composition F.

A l'issue de ces temps de pause, les mèches ont été rincées, puis lavées avec un shampoing Optimiseur Anti résidu et enfin séchées au casque.

Résultats

- 15 On a observé que les mèches colorées selon le procédé de l'invention avec la composition colorante E sont colorées en marron froid intense, et les mèches colorées selon le procédé de l'invention avec la composition colorante F sont colorées en noir.

- Ces résultats sont confirmés par les mesures colorimétriques de L, a, et b du spectrophotomètre, et en particulier de L, et ΔE (montée de la couleur). Ces résultats sont confirmés par les mesures de L, a, et b du spectrophotomètre, et en particulier de L, et ΔE (montée de la couleur), réalisées à l'aide d'un spectrocromimètre Minolta CM3600D (illuminant D65, angle 10°, composante spéculaire incluse) dans le système CIELab.
- 5

Cheveux	couleur	L*	a*	b*	DE* montée	Couleur
<i>Référence cheveu non teint</i>						
<i>Naturels caucasien 90% blancs</i>	BN	67,86	1,13	18,09	-	-
Cheveux teints avec la composition E avec traitement titane 3						
Compositions 3 + E	BN	32,35	0,44	6,71	37,3	marron
						froid
Cheveux teints avec la composition F avec traitement titane 3						
Compositions 3 + F	BN	25.91	-1.19	-1.36	46,30	Noir

- On observe ainsi que le procédé selon l'invention permet l'obtention d'une coloration intense et présentant une bonne montée de la couleur.
- 10

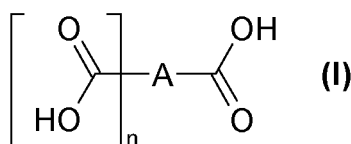
REVENDICATIONS

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 :

i) au moins une étape de traitement i) desdites fibres mettant en œuvre une composition cosmétique Ci) contenant:

a) un ou plusieurs sel(s) de titane ; en particulier l'atome de titane dudit ou desdits sel(s) est(sont) de degré d'oxydation 2, 3 ou 4 notés Ti(II), Ti(III) ou Ti(IV), de préférence Ti(IV), de préférence choisi parmi les sels organiques ;

b) éventuellement un ou plusieurs acide(s) carboxylique(s) de formule (I) suivante ou un de ses sels ;



Formule (I) dans laquelle :

- A représente un groupe monovalent lorsque n vaut 0 ou polyvalent lorsque n est supérieur ou égale à 1, hydrocarboné comprenant de 1 à 50 atomes de carbone, saturé ou insaturé, cyclique ou non cyclique, aromatique ou non aromatique, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou éventuellement substitué notamment par un ou plusieurs groupes hydroxy et/ou amino; de préférence A représente un groupe monovalent (C₁-C₆)alkyle ou polyvalent (C₁-C₆)alkylène éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy et/ou amino ;
- n représente un entier compris inclusivement entre 0 et 10, de préférence n est compris entre 0 et 5, tel que entre 0 et 2 ;

ii) au moins une étape de coloration ii) avec une composition cosmétique colorante Cii) comprenant c) au moins du henné ;

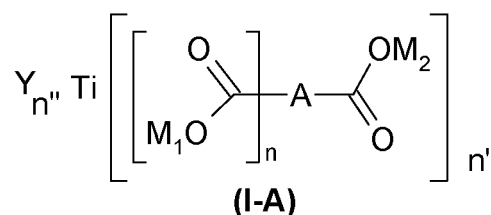
iii) au moins une étape de coloration iii) avec une composition cosmétique colorante Ciii) comprenant d) au moins de l'indigo ;

iv) éventuellement au moins une étape de rinçage intermédiaire desdites fibres, de préférence avec de l'eau, entre l'étape i) et l'étape ii) ou entre l'étape i) et l'étape iii) (en fonction de l'ordre des étapes ii) et iii)), et/ou éventuellement une étape de rinçage entre l'étape ii) et iii) (ou entre l'étape iii) et ii) (en fonction de l'ordre des étapes ii) et iii)) ;

étant entendu que les compositions Cii) et Ciii) sont mises en œuvre de façon séquencée, dans n'importe quel ordre,

- 5 étant également entendu que la composition Cii) et la composition Ci) peuvent être une seule et même composition colorante ou bien que la composition Ciii) et la composition Ci) peuvent être une seule et même composition colorante.

2. Procédé de coloration selon la revendications précédente, caractérisé en ce que a) le ou les sel(s) de titane est(sont) choisi(s), parmi les sel(s) organique(s) de Ti(IV) ; plus préférentiellement choisi(s) parmi ceux de formule **(I-A)** suivante :



10

Formule **(I-A)** dans laquelle :

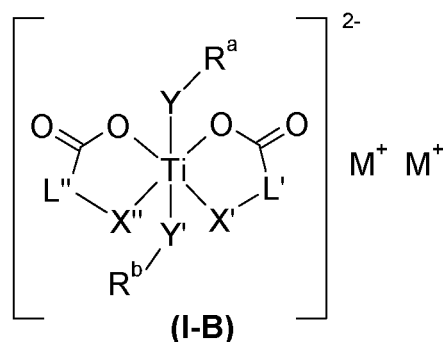
- **A** est identique à celui de la formule **(I)** tel que défini dans la revendication précédente ;
- **n**, **n'** et **n''** identiques ou différents valent 1, 2, 3 ou 4 avec **n'+n''** valant 6 ;
- 15 • **M₁** et **M₂**, identiques ou différents, représentent un contre ion cationique en particulier choisi parmi les cations métalliques alcalin tels que Na, ou K, alcalino-terreux tel que Ca ou organique tel que ammonium, de préférence ammonium ou un atome d'hydrogène ;
- **TiY_{n''}** désignant Ti(OH)_{n''}, ou Ti(O)_{n''/2}, ou Ti(OH)_{m₁}(O)_{m₂} avec m₁+m₂= n''.

20

3. Procédé de coloration selon la revendications précédente, caractérisé en ce que a) le ou les sel(s) de titane est(sont) choisi(s) parmi ceux de formule **(I-A)** dont le radical **A** représente un groupe monovalent (C₁-C₆)alkyle ou polyvalent (C₁-C₆)alkylène éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy ou un ou plusieurs groupes amino, de préférence par un ou plusieurs groupes hydroxy, et **n** représentant un entier compris inclusivement entre 0 et 5, tel que entre 0 et 2, particulièrement le ou les acides carboxyliques utilisés pour former le ou les sels organiques de titane de l'invention sont choisis parmi les α-hydroxyacides et les α-aminoacides ; préférentiellement l'acide est choisi parmi l'acide citrique, l'acide lactique, l'acide malique, l'acide tartrique, et l'acide glycolique, et la sérine, plus préférentiellement choisi parmi l'acide lactique et glycolique.

30

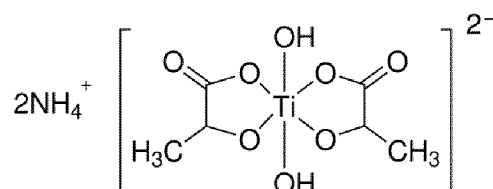
4. Procédé de coloration selon une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que a) le ou les sel(s) de titane est(sont) choisi(s) parmi ceux de formule **(I-B)** suivante :



Formule **(I-B)** dans laquelle :

- **L'** et **L''**, identiques ou différents, représentent un groupe divalent (hétéro)arylène, (C_1 - C_6)alkylène, (C_2 - C_6)alkénylène, lesdits groupes alkylène et arylène étant éventuellement substitués par un ou plusieurs atomes ou groupes choisis parmi halogéno, (C_1 - C_4)alkyle, hydroxy, thiol, et (di)(C_1 - C_4)(alkyl)amino, carboxy, et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes tel que oxygène ; de préférence **L'** et **L''** sont identiques et représentent un groupe méthylène ou éthylène éventuellement substitué par un groupe (C_1 - C_4)alkyle ;
- **X'** et **X''**, identiques ou différents, représentent un hétéroatome tel que oxygène, soufre ou amino R^c -N avec R^c représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C_1 - C_4)alkyle, de préférence **X'** et **X''** sont identiques et représentent un atome d'oxygène ;
- **Y** et **Y'**, identiques ou différents, sont tels que définis pour **X'** et **X''**, de préférence **Y** et **Y'** sont identiques et représentent un atome d'oxygène ;
- **R^a** et **R^b**, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, ou un groupe (C_1 - C_6)alkyle, (C_2 - C_6)alkénylène, ou (hétéro)aryle ; particulièrement **R^a** et **R^b**, identiques représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C_1 - C_4)alkyle, de préférence hydrogène ;
- **M⁺**, identique ou différent, représente un contre ion cationique tel que cation métallique alcalin (Na, K), alcalino-terreux (Ca) ou organique tel que ammonium, de préférence ammonium.

5. Procédé de coloration selon une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que a) le ou les sel(s) de titane est(sont) choisi(s) parmi les sel de dihydroxybis(lactato)titaniumIV en particulier ceux de formule suivante :



6. Procédé de coloration selon la revendication 1, caractérisé en ce que a) le ou les

sel(s) titane est(sont) choisi(s) parmi les sels inorganique(s) en particulier parmi les sel(s) inorganique(s) de Ti(II), Ti(III) ou Ti(IV), préférentiellement de Ti(III) ou Ti(IV).; de préférence de Ti(IV), préférentiellement le ou les sels de titane a) est(sont) choisi(s) parmi les halogénures de titane, les sulfates de titane et les phosphates de titane.

5

7. Procédé de coloration selon une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que a) le ou les sel(s) de titane est(sont) présent(s) dans la composition Ci) dans une teneur allant de 0,001% à 20% en poids par rapport au poids total de la compositions Ci).

10

8. Procédé de coloration selon une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition Ci) comprend b) un ou plusieurs acide(s) carboxylique(s) de formule (I) ou un de leur(s) sel(s) tel(s) que défini(s) dans la revendication 1 ; particulièrement le ou les acides carboxyliques b) est(sont) différent(s) des acides carboxyliques complexés aux sels de Ti tels que définis dans une quelconque des revendications 1 à 5, de préférence le ou les acide(s) carboxylique(s) présents dans la composition Ci) est(sont) choisis parmi l'acide glycolique, l'acide lactique, l'acide citrique ou un de ses sels, de préférence l'acide glycolique.

15

20

9. Procédé de coloration selon une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition Ci) comprend b) un ou plusieurs acide(s) carboxylique(s) de formule (I) ou un de leur(s) sel(s) tel(s) que défini(s) dans la revendication 1 dans une teneur allant de 0,1 à 20% en poids, par rapport au poids total de la composition Ci).

25

10. Procédé de coloration selon une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition Ci) est acide, de préférence inférieur à 5,0, plus particulièrement à un pH compris entre 0 et 4, préférentiellement compris entre 0,5 et 3,5, plus préférentiellement entre 1 et 3.

30

11. Procédé de coloration selon une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le henné c) est présent sous forme de poudre, de préférence constituée de fines particules de taille 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 .

35

12. Procédé de coloration selon une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le henné c) est le henné rouge.

13. Procédé de coloration selon une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition Cii) utilisée dans le procédé de coloration comprend une teneur en henné supérieure ou égale à 0,1 % en poids, de préférence allant de 0,2 % à 50 % en poids, plus particulièrement de 0,3 à 30 % en poids par rapport au poids total de ladite composition Cii).

14. Procédé de coloration selon une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition Ciii) utilisée dans le procédé de coloration comprend une teneur indigo supérieure ou égale à 0,1 % en poids, de préférence allant de 0,2 % à 50 % en poids, plus particulièrement de 0,3 à 30 % en poids par rapport au poids total de ladite composition Ciii).

15. Procédé de coloration selon une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition Cii) et/ou la composition Ciii) est/sont des compositions aqueuses, la teneur en eau allant de préférence de 10 à 99% en poids, plus préférentiellement de 20 à 90% en poids, mieux de 40 à 80% en poids par rapport au poids total de la composition.

16. Procédé de coloration selon une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition colorante Cii) et/ou la composition colorante Ciii) comprennent un ou plusieurs solvant(s) organique(s) de préférence en une teneur totale variant de 0,5 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 colorante Cii) et/ou de la composition colorante Ciii).

17. Procédé de coloration selon une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les solvant(s) organique(s) est/sont 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 monométhyléther du diéthylèneglycol, l'hexylène glycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, et leurs mélanges.

18. Procédé de coloration selon une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition colorante Cii) et/ou la composition colorante Ciii) comprennent au moins un ou plusieurs colorant(s) additionnel(s), différent du henné c) et de l'indigo d) , choisi(s) parmi les colorants directs synthétiques et les colorants d'origine naturelle, de préférence choisi(s) parmi les colorants d'origine naturelle, de préférence choisi(s) parmi les orthodiphénols.

19. Procédé de coloration selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le ou les colorant(s) additionnel(s) selon l'invention est(sont) choisi(s) parmi la catéchine, la quercétine, l'hématéine, l'hématoxyline, la brasiline, la brasiléine, l'acide gallique, acide tannique et les extraits naturels les contenant choisis parmi le marc de raisin, l'écorce de pin, le thé vert, l'oignon, la fève de cacao, le bois de campêche, le bois rouge et la noix de galle, et leurs mélanges.
20. Procédé de coloration selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il met en œuvre une étape de rinçage entre l'étape ii) et iii) (ou entre l'étape iii) et ii) (en fonction de l'ordre des étapes ii) et iii)).
21. Procédé de coloration selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition de traitement Ci) est distincte de la composition colorante Cii) et de la composition colorante Ciii).
22. Procédé de coloration selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'il met en œuvre une étape de rinçage entre l'étape i) et l'étape de coloration avec la composition colorante Cii) ou Ciii) (en fonction de l'ordre des étapes ii) et iii)).
23. Procédé de coloration selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, caractérisé en ce que la composition de traitement Ci) forme une seule et même composition avec la composition colorante Cii) ou avec la composition colorante Ciii).
24. Procédé de coloration selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étape i) de traitement desdites fibres avec une composition cosmétique Ci) est mise en œuvre avant l'étape ii) de coloration avec la composition Cii) et/ou l'étape de coloration iii) avec la composition Ciii).
25. Procédé de coloration selon une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étape de traitement i) mettant en œuvre l'application de la composition Ci) sur les fibres kératiniques, est réalisée en premier, puis est suivie d'une étape de rinçage desdites fibres, de préférence à l'eau, puis suivie d'une étape de coloration comprenant l'application sur lesdites fibres de la composition colorante Cii) ou de la composition colorante Ciii) telle que définie précédemment, puis suivie de préférence par une nouvelle étape de rinçage intermédiaire de préférence à l'eau desdites fibres, puis suivie par l'étape de coloration comprenant l'application sur lesdites fibres de l'autre composition colorante Cii) ou Ciii).
26. Procédé de coloration selon une quelconque des revendications précédentes,

- caractérisé en ce que le temps de pause sur les fibres kératiniques de la composition Ci) est compris entre 1 minute et 2 heures, particulièrement entre 1 minute et 1 heure, de préférence entre 5 et 30 minutes et/ou la pause de la composition Ci) sur les fibres kératiniques est maintenue à une température comprise entre 20 °c et 50 °C,
- 5 préférentiellement entre la température ambiante (27 °C) et 40 °C ;
- et en ce que le temps de pause sur les fibres kératiniques de la composition Cii) et de la composition Ciii) est compris entre 1 minute et 2 heures, de préférence entre 5 minutes et 1 heure, plus préférentiellement le temps de pause est entre 10 et 30 minutes et/ou la pause de la composition Cii) sur les fibres kératiniques est maintenue à une température
- 10 comprise entre 20 °c et 50 °C, préférentiellement entre la température ambiante (27 °C) et 40 °C.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 831870
FR 1662303

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	FR 3 029 405 A1 (OREAL [FR]) 10 juin 2016 (2016-06-10) * page 3, ligne 1 - page 4, ligne 18; revendications * * page 12, ligne 5 - ligne 12 * * page 25, ligne 20 - page 28, ligne 12 * * page 35, ligne 2 - page 38, ligne 11 * -----	1-26	A61K8/97 A61K8/36 A61K8/29 A61Q5/10
Y	FR 3 033 698 A1 (BARROERO PATRICIA [FR]) 23 septembre 2016 (2016-09-23) * page 2, ligne 28 - page 9, ligne 12; revendications; exemple 3 * -----	1-26	
Y	FR 3 004 942 A1 (OREAL [FR]) 31 octobre 2014 (2014-10-31) * page 4, ligne 24 - page 7, ligne 22; revendications; exemples * * page 38, ligne 11 - page 42, ligne 26 * -----	1-26	
A	KOMBOONCHOO S ET AL: "Natural dyeing of wool and hair with indigo carmine (C.I. Natural Blue 2), a renewable resource based blue dye", JOURNAL OF CLEANER PRODUCTION, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 17, no. 16, 1 novembre 2009 (2009-11-01), pages 1487-1493, XP026546617, ISSN: 0959-6526, DOI: 10.1016/J.JCLEPRO.2009.05.007 [extrait le 2009-06-23] * le document en entier * -----	1-26	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) A61K A61Q
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
20 février 2017		Loloiu, Teodora	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1662303 FA 831870

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **20-02-2017**

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

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 3029405 A1	10-06-2016	FR 3029405 A1	10-06-2016
		WO 2016091720 A1	16-06-2016
FR 3033698 A1	23-09-2016	FR 3033698 A1	23-09-2016
		WO 2016146225 A1	22-09-2016
FR 3004942 A1	31-10-2014	FR 3004942 A1	31-10-2014
		WO 2014174114 A2	30-10-2014