

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

①① N° de publication : **3 072 879**

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **17 60231**

⑤① Int Cl<sup>8</sup> : **A 61 K 8/97** (2018.01), A 61 G 5/10, A 61 K 8/49,  
A 61 Q 19/04

⑫

## BREVET D'INVENTION

**B1**

⑤④ COLORANTS NATURELS ET LEURS PROCÉDES DE PRÉPARATION.

②② Date de dépôt : 30.10.17.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public  
de la demande : 03.05.19 Bulletin 19/18.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du  
brevet d'invention : 31.07.20 Bulletin 20/31.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche :

*Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *MENESES DA SILVA EDNA — FR.*

⑦② Inventeur(s) : *MENESES DA SILVA EDNA.*

⑦③ Titulaire(s) : *MENESES DA SILVA EDNA.*

⑦④ Mandataire(s) :

**FR 3 072 879 - B1**



## COLORANTS NATURELS ET LEURS PROCEDES DE PREPARATION

L'invention se rapporte au domaine des colorants, en particulier à celui des colorants naturels. Plus particulièrement, l'invention concerne des produits colorants obtenus par réaction de copigmentation, leur procédé de préparation ainsi que leur utilisation. Ces produits colorants peuvent être utilisés dans le domaine cosmétique, en particulier pour teindre des cheveux et tatouer la peau, mais aussi en agroalimentaire, dans le domaine vétérinaire et pour teindre les textiles. Ces colorants peuvent se présenter sous la forme de poudres instantanées ou de préparations prêtes à l'emploi.

10

### ETAT DE LA TECHNIQUE

#### *Les colorations capillaires*

Il existe deux méthodes principales pour colorer les cheveux humains, les colorations d'oxydation dites « permanentes » et les colorations directes dites « semi-permanente ».

15

Dans les deux cas, les composants actifs sont des molécules obtenues par synthèse.

Les colorations d'oxydation consistent à mettre en œuvre une ou plusieurs bases d'oxydation localisées dans les fibres capillaires, éventuellement en association avec des coupleurs. Les techniques actuelles proposent l'activation des précurseurs de coloration par l'utilisation de catalyseurs enzymatiques (polyphénoloxydases) ou d'oxydants chimiques (peroxyde d'hydrogène). Cependant, l'utilisation de ces composés pose des risques toxicologiques. Récemment, les risques associés aux colorations "chimiques" pour la santé et l'environnement ont conduit l'Union Européenne à interdire toute une série de colorants.

25

Les colorations directes comprennent l'application de molécules colorées et colorantes ayant une affinité par les fibres capillaires et les kératines (cheveux, sourcils, poils). Les molécules employées restent plutôt en surface et pénètrent peu à l'intérieur de la fibre. L'avantage principal de ce type de coloration est de limiter la dégradation des fibres et les risques d'intolérance.

30

Les extraits de plantes à pouvoir colorant sont utilisés dans cette deuxième catégorie ; elles mettent en œuvre des composés ayant plus ou moins d'affinité pour les fibres capillaires. Les moyens mis en place dans les colorations végétales peuvent être très variés.

35

### ***Les colorations capillaires végétales***

Il existe une demande croissante des consommateurs pour des colorants cosmétiques, textiles ou alimentaires à partir des substances d'origine naturelle, notamment pour éviter les problèmes de toxicité et risques associés aux molécules de synthèse. On constate d'ailleurs que le marché des colorants artificiels est en baisse tandis que celui des colorants naturels augmentent d'environ 10% par an.

L'utilisation des plantes en tant qu'agent colorant se retrouve dans un grand nombre de savoirs traditionnels. Par exemple, le henné est parmi les plantes colorantes les plus utilisées.

10

La coloration capillaire végétale d'utilisation traditionnelle fait appel à une composition simple : des extraits des plantes tinctoriales et de pigments (henné, garance, camomille, indigo...) mélangés à de l'eau. Contrairement à la coloration chimique (d'oxydation) qui ouvre les écailles, éclaircit la mélanine puis, la colore suite à une réaction chimique, les colorants à base de plantes ne pénètrent pas à l'intérieur des fibres. En effet, les colorants contenus dans les plantes adhèrent à la fibre capillaire et ne modifient pas les mélanines naturelles des cheveux. La couleur obtenue est l'addition de la couleur des cheveux avec les pigments de la coloration. C'est une coloration ton sur ton, qui ne peut pas éclaircir les cheveux. Son effet est semi-permanent (2 à 6 mois). Les avantages des colorants naturels sont multiples : Le résultat couleur est très naturel, sans effet « casque » car les pigments fusionnent avec la couleur de base des cheveux. La repousse est, de ce fait, moins visible. La coloration agit comme un soin sur le cheveu. Elle referme les écailles et gaine la chevelure qui semble plus épaisse et brillante. Les allergies sont aussi moins fréquentes qu'avec la technique chimique.

### ***Les plantes à pouvoir colorant***

Pour que les colorants d'origine naturelle (végétal, minéral, animal) de l'état de la technique soient efficaces, la matière à colorer (fibres kératine des cheveux, fibres textiles ou autres) est généralement saturée avec un mordant, qui peut être incorporé dans la solution contenant les colorants. Les mordants sont des composés qui adhèrent aux fibres de façon à permettre l'adhésion de l'agent colorant. Les principaux mordants sont à base de chrome, de sels de cuivre, d'étain, de sulfate de fer, d'alun et d'acide oxalique. Ces composés sont responsables de la pollution des eaux, à l'exception de l'alun et de l'acide oxalique qui seront donc privilégiés dans les colorations naturelles. Cette technique est appliquée depuis l'antiquité pour l'application des teintures sur les fibres végétales (laine, soie, lin).

35

Différentes plantes peuvent être utilisées pour la coloration des fibres capillaires telle que le henné, l'indigo, le brou de noix, la garance, l'annato, la carmine etc.

5 Le henné (*Lawsonia inermis L., L. alba*) est utilisé depuis cinq millénaires comme agent colorant pour les cheveux et le corps (Food and Chemical Toxicology 42:517-543, 2004). Un cataplasme des feuilles broyées de henné procure une coloration rousse, orangée ou cuivrée, en fonction de la couleur des cheveux. L'extrait des feuilles contient plusieurs constituants : huiles essentielles, tanins, flavonoïdes, lipides, sucres, triacontyl tridecanoate, xanthonés, coumarines (5-alkyloxy 7-hydroxycoumarin), et résines. Le principal constituant colorant du henné est le lawsone (2-  
10 hidroxi-1,4-naftoquinona) (CAS 84.988-66-9), présent naturellement jusqu'à 2% de l'extrait brut et sous forme d'hennoside (glucoside).

Dans le cas du Henné, l'hydrolyse enzymatique, favorisée par les formulations, conduit au clivage de l'hennoside avec libération de la molécule lawsone, colorant actif mais instable. La  
15 poudre de henné doit rester dans une solution aqueuse et légèrement acide entre 6 et 24 heures afin de libérer le lawsone, permettre son utilisation en tant que colorant. D'autre part, le pH de la solution colorante influence le résultat de la coloration. Ainsi, pour un pH en dessous de 6 la couleur prédominante est le rouge. A un pH de 4,5 l'intensité du rouge augmente avec la température (15 à 50°C). Au-dessus de 6, l'intensité diminue et la couleur jaune devient  
20 prédominante.

Les hennés 100% naturels, ne contiennent aucun ingrédient nocif. Les poudres (de couleur verte) sont en général mouluées et présentées avec une granulation très fine. Le henné pur ne donne jamais une couleur noire, mais cuivrée-orangée. Néanmoins, certaines caractéristiques,  
25 intrinsèques aux extraits bruts ou aux composés colorants, peuvent ne pas présenter une chimio-compatibilité (insolubilité dans l'eau, affinité par les fibres, etc...).

L'utilisation croissante du tatouage (Body art) au henné peut également présenter un risque pour la santé, du fait des composés chimiques synthétiques utilisés de façon frauduleuse pour  
30 diminuer le temps de brunissement de la peau ou pour potentialiser ou modifier les couleurs (Contact Dermatitis 55:26-29, 2006). En effet, les poudres de hennés frelatés destinées à la coloration des cheveux ou au tatouage temporaire échappent très souvent aux contrôles habituels et certains ingrédients toxiques peuvent être rajoutés. Les hennés foncés (noir ou acajou) peuvent ainsi contenir de la para-phénylène diamine (PPD), un colorant de synthèse, ou  
35 dans le pire des cas de l'acétate de plomb, formellement interdit dans l'Union Européenne. Les conséquences peuvent être de graves (par exemple : réactions allergiques au henné pour

tatouage frelaté à la PPD). Ainsi, quelques produits vendus sous le nom de « henné » contiennent d'autres colorants conduisant à des résultats inattendus et parfois à une toxicité due à des composés intégrés, comme *Cassia obovata*, *Senna italica* (sans pouvoir colorant), *Isactis tinctoria* (nommé « black henna », donnant des couleurs brunes et noires), *Terminalia chebula* Retz (un mordant à base de tanin).

D'autres colorants naturels bien connus sont les anthocyanes. Les anthocyanes sont les matières colorantes des feuilles, des fleurs, des fruits et des racines de beaucoup de plantes terrestres. Ce sont des pigments notamment présents dans les feuilles de vigne, la pellicule des raisins noirs, la pulpe des cépages teinturiers mais aussi dans les mûres, les prunes, les œillets, framboises, myrtilles, groseilles, cassis, açaï. Malgré leur pouvoir colorant, les anthocyanes sont peu utilisés dans l'industrie cosmétique, et ceci du fait de leur instabilité (perte ou changement de couleur) à la lumière, lors d'une variation de température et d'un changement de pH, ainsi qu'en cas de réactions avec le dioxyde de soufre utilisé comme agent conservateur des aliments, du fait de leur faible solubilité dans l'eau et d'une possible précipitation d'anthocyanes sous forme de complexes avec les protéines.

### ***Exemples de préparations traditionnelles***

Formulation à base de Henné: Les procédés de coloration à partir du henné sont délicats à mettre en œuvre. Une formulation traditionnelle à base de henné est préparée à partir de 30 à 100g de poudre de feuilles broyées (35 à 80 mesh) dissous dans 300 mL d'eau bouillante. Après refroidissement, le cataplasme (ou pâte), composé des parties solubles et insolubles, est appliqué directement sur la chevelure pendant (3 à 24 heures). La chevelure est couverte avec un plastique ou tissu afin d'éviter de tâcher les vêtements. La mauvaise consistance de ce cataplasme peut conduire à une imprégnation non homogène des cheveux et un résultat non satisfaisant.

Formulation tatouage (body art): Pour le tatouage du corps, les feuilles séchées et pulvérisées sont mélangées avec une solution légèrement acide (jus de citron ou orange, vinaigre) afin d'obtenir une pâte qui est appliqué directement sur le corps avec des outils différents. Plusieurs facteurs conduisent à des couleurs qui peuvent varier de orange à auburn.

Formulation à base d'indigotier: Les cataplasmes préparés à partir de broyats de feuilles d'indigotier (*Isactis tinctoria*) sont d'abord mis à fermenter dans l'eau chaude afin de libérer l'indigo de couleur mauve. Ce cataplasme (dilué ou non) est directement appliqué sur les fibres

de kératine. La mauvaise consistance de la composition empêche une imprégnation satisfaisante du colorant conduisant à des colorations non homogènes.

5 Les résultats des colorations avec ces cataplasmes sont peu maîtrisables, le résultat varie en fonction des concentrations et de la qualité des matières premières (henné, indigo etc..) ainsi que de la nature des fibres à colorer.

### **INCONVENIENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE**

10 Bien que de nombreuses colorations à base de colorants naturels soient disponibles dans le commerce, celles-ci présentent certains inconvénients.

Tout d'abord, on constate que les colorants d'origine naturelle (plantes, légumes, fruits, agrumes, minérale, algues) sont sous-utilisés dû aux difficultés techniques rencontrées pour  
15 l'obtention de colorants efficaces :

- Certains constituants actifs sont instables à la lumière, la chaleur, la température, et/ou aux variations de pH.
- La préparation de cataplasmes à partir des extraits bruts de plantes conduit à des consistances non homogènes dûes, en partie, à l'insolubilité d'une partie des matières  
20 extraites. Ceci peut conduire à la diminution de l'efficacité résultant d'une distribution non uniforme sur la chevelure, voire à une coloration non homogène de la chevelure.
- La tenue des couleurs dans les cheveux peut être réduite du fait de l'instabilité du colorant à lumière ou à la chaleur ou de l'absence d'affinité par les fibres de kératine de certains colorants naturels.

25 Malgré la diversité des produits naturels et le potentiel des couleurs que présentent les végétaux, les colorations végétales disponibles actuellement sur le marché ne permettent que des colorations ton sur ton ou avec des reflets. Cela est dû à plusieurs facteurs intrinsèques aux matières premières ou à la nature des constituants actifs, notamment :

30 - *Concentration des molécules actives* : L'intensité des couleurs obtenues avec les teintures naturelles est limitée du fait du faible taux de constituants actifs dans l'extrait brut ; à titre d'exemple, le henné contient généralement de 0,5 à 1,5% de lawsone.

35 - *Solubilité partielle des extraits* : Les matières (feuilles, racines, écorces) sont souvent broyées et ensuite transformées en cataplasmes, préalablement à l'application sur les cheveux.

L'insolubilité d'une partie de l'extrait perturbe son application sur les cheveux. En plus d'une distribution non uniforme, il peut y avoir une sensation désagréable au toucher. Le résidu insoluble limite le conditionnement.

5 - *Préparation non homogènes et temps de repos* : La préparation de l'extrait nécessite 30 min à 1 heure, auquel s'ajoute le temps nécessaire pour l'extraction (hydrolyse) des constituants actifs par les enzymes présentes (6 heures à 24 heures), le temps pour préparer le cataplasme ainsi que le temps de pause après l'application sur la chevelure (30 min à 2 heures). Au total, la coloration traditionnelle aux plantes consomme un temps plus long que pour une teinture  
10 'chimique' classique.

- *Stabilité des composés actifs et durée de conservation* : Les techniques habituelles, hormis la surgélation, décomposent les substances colorantes, changent leur capacité colorante et leur degré d'assimilation, sans parler de la destruction partielle ou totale de certaines vitamines.  
15

Face à ces difficultés d'utilisation, les consommateurs sont à la recherche de produits naturels, plus respectueux de la santé et de la nature, mais efficaces et dont le résultat esthétique est satisfaisant.

20 Cette demande croissante des consommateurs pour des produits naturels a conduit à l'apparition des colorants pseudo-naturels. Des appellations trompeuses créent la confusion chez les consommateurs en faisant passer des produits utilisant les principes de la coloration chimique pour des colorations naturelles : "Teinture aux plantes", "Couleur-soin aux plantes tinctoriales", "Aux extraits de litchi révélateur", "Enrichi en aloe vera" ou encore "Avec des  
25 ingrédients issus de l'agriculture biologique". En général, ces allégations concernent des colorations chimiques qui sont "enrichies" avec une quantité de composants du règne végétal sans aucun ingrédient ayant la capacité d'agir comme colorant. Il s'agit fondamentalement des colorations aux formules chimiques.

30 Il existe donc un vide technique face à l'attente des consommateurs qui souhaitent des colorants naturels plus stables et efficaces. De cette situation résultent d'une part, le besoin pour les industriels de disposer d'ingrédients actifs naturels, stables et efficaces en tant que colorants, et d'autre part pour les consommateurs de disposer de produits véritablement naturels, respectueux de leur santé, et en même temps efficaces.  
35

## AVANTAGES DE L'INVENTION

L'invention met en œuvre un procédé de préparation de produits colorants naturels original en s'appuyant sur le phénomène de copigmentation. Il s'agit d'un phénomène naturel observé dans le vin, qui a lieu en solution où les pigments et autres molécules organiques non-colorées forment des associations moléculaires ou complexes avec les pigments ou molécules à pouvoir colorant.

La présente invention propose un nouveau type de colorants, qui peut être 100% naturel, obtenus par une réaction de copigmentation de colorants et/ou copigments, ainsi que leur utilisation, en particulier pour les colorations capillaires et les tatouages de la peau, mais aussi dans le domaine de l'agroalimentaire, vétérinaire et pour la teinture textile. Ces colorants peuvent se présenter sous différentes formes prêtes à l'emploi ou à dissoudre, telles que des poudres instantanées. L'invention concerne aussi le procédé de préparation de produits colorants, qui peuvent être uniquement constitués d'ingrédients naturels.

Ainsi, l'invention répond à aux inconvénients de l'état de la technique pour les raisons suivantes :

- a. Le procédé de copigmentation appliqué à des colorants et/ou copigments permet une potentialisation de l'action colorante des plantes et de leur mélange, notamment par l'enrichissement des composés actifs hydrosolubles ;
- b. Les colorants de transformation selon l'invention ont une affinité améliorée pour les fibres de kératine, ce qui permet une coloration plus intense ;
- c. La stabilité des colorants extraits des plantes est augmentée (couleur plus stable), notamment lorsque les produits colorants se trouvent sous forme de lyophilisat (alternativement de poudre colorante instantané obtenue via la technique de séchage par atomisation)
- d. Les produits colorants naturels proposés sont prêts à l'emploi sous forme de colorants naturels instantanés utilisables dans divers domaines tels que la cosmétique, l'agroalimentaire, le domaine vétérinaire et la coloration textile.

## DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

Les inventeurs proposent de nouveaux produits colorants obtenus par copigmentation d'un colorant naturel et/ou d'un copigment (composé A) avec un copigment auxiliaire (composé B).

Un premier objet de l'invention concerne un procédé de préparation d'un produit colorant par réaction de copigmentation consistant à faire réagir au moins un composé A avec au moins un composé B, les composés A et B étant chimio-compatibles entre eux, dans un milieu faiblement acide dont le pH est inférieur à 6, à une température comprise entre 40°C et 70°C, pendant une

5 durée comprise entre 10 et 45 minutes, dans lequel :

- le composé A est un colorant et/ou un copigment choisi parmi les naphthoquinones, les quinones, les antraquinones, les indoles, les bis-indoles, les xanthonnes, les flavonoïdes, les pyranoanthocyanes, les crommènes, les iridoïdes, les ptéridines, les isoquinolines, les phanoxaline, les phenazines, les polyènes, les caroténoïdes et les
- 10 chalcones
- le composé B est un copigment auxiliaire choisi parmi les tanins, les acides aliphatiques, les acides aromatiques, les acides phénoliques, acides organiques, carbonates, alcaloïdes, aminoacides, thio-aminoacides, alcaloïdes (Tableau 1)

15 Dans un mode de réalisation particulier du procédé, la température de la réaction de copigmentation est comprise entre 45°C et 55°C, de préférence entre 45°C et 50°C, pouvant varier en fonction de la nature et stabilité des composés mélangés.

Dans un autre mode de réalisation particulier du procédé, la durée de la réaction de

20 copigmentation est comprise entre 10 et 30 min, de manière préférée entre 10 et 20 min, de manière tout à fait préférée entre 10 et 15 min. Il est également possible de faire réagir plus long temps en fonction de la nature des composés mélangés.

Dans un autre mode de réalisation particulier du procédé, le pH de la réaction de

25 copigmentation est compris entre 4 et 5.

Le produit colorant obtenu par réaction de copigmentation est refroidi à température ambiante (typiquement entre 20°C et 25°C).

30 Dans un autre mode de réalisation, le procédé comprend outre une étape préalable à la réaction de copigmentation, consistant à extraire le ou les composés A à partir d'extraits de plantes, tel que cela est exposé ci-après.

Dans un autre mode de réalisation, le procédé comprend, en outre, une étape de congélation des

35 produits colorants obtenus à l'issue de la réaction de copigmentation

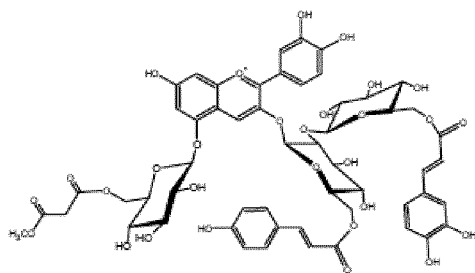
Dans un autre mode de réalisation, le procédé comprend, en outre, une étape de lyophilisation ou de séchage par atomisation des produits colorants, de sorte à obtenir une poudre instantanée. La lyophilisation, peut être réalisée soit directement après la réaction de copigmentation, soit après congélation. Le séchage par atomisation est réalisé juste à partir de la solution liquide issue de la réaction de copigmentation.

Le procédé de préparation avec ses différentes étapes est schématisé à la Figure 1.

L'objectif est de faire interagir ces composés, sans les dégrader, afin d'améliorer la stabilité des molécules colorantes, la tenue des couleurs résultantes, ainsi que l'affinité colorants-copigments. La réaction de copigmentation est donc réalisée dans des conditions douces de sorte à ne pas dénaturer les composés.

Ce procédé de copigmentation des colorants s'inspire de deux réactions connues, le phénomène de copigmentation des vins (Boulton, 2001; Darias-Martin et al., 2002; Gutierrez, 2003; Boselli et al., 2004) et les arômes de transformation.

La copigmentation des vins est un phénomène naturel qui a lieu en solution et pendant lequel les pigments et autres molécules organiques non-colorées forment des associations moléculaires ou complexes avec les pigments ou molécules à pouvoir colorant. Les copigments ont un effet sur l'augmentation de l'intensité des couleurs et sur la stabilisation des molécules colorantes (Markovic et al., 2000). Par exemple le pigment cyanidine polyacyl-glycosylés, présent dans les grappes de raisin, est parmi les anthocyanines les plus stables.



Cyanidin 3-((2''-(6-caffeoyl)-glucosyl)-6''-(coumaroyl)-glucoside)-5-(6''-(methylmalonyl)-glucoside)

Dans le cas des anthocyanines présentes dans les vins, plusieurs facteurs affectent leur stabilité, comme le degré de glycosylation et d'acylation, le pH, la température ainsi la présence

d'enzymes. La couleur des combinaisons anthocyanes-tanins est rouge-orangée, plus intense et moins sensible à l'effet du pH et du SO<sub>2</sub> que celle des anthocyanes libres. Il a été démontré que la galloylation (addition d'acide gallique) augmente les interactions des tanins avec les protéines. En général, la copigmentation conduit à un effet hyperchrome ( $\Delta A$ ), avec l'augmentation de l'intensité des couleurs dans l'ultraviolet visible (UV) et d'un déplacement bathochrome ( $\Delta \lambda_{max}$ ), déplacement de la position de la bande spectrale d'une molécule vers de plus grandes longueurs d'ondes.

Les arômes de transformation sont des arômes obtenus par réaction de Maillard. Les réactions de Maillard sont des réactions chimiques que l'on peut observer lors de la cuisson d'un aliment. Le but est ainsi de copier les réactions qui se produisent naturellement lors de la cuisson des aliments, afin de reproduire les arômes industriellement. Les arômes de transformation sont utilisés dans l'élaboration de la plupart des produits industriels tels que les soupes, les sauces, les plats cuisinés, les produits à base de viande (jambon, nuggets, burger...), les biscuits. Cette technique n'a jusqu'à présent pas été utilisée pour obtenir des colorants.

L'originalité de ce procédé consiste en l'application de la copigmentation pour obtenir des couleurs plus stables (plusieurs mois) et une meilleure tenue des colorants naturels; Les inventeurs ont en effet montré que les colorants naturels obtenus sont plus stables et capables de tenir plus long temps sur les fibres kératines et protéines de la peau notamment. Les produits colorants ainsi obtenus par réaction de copigmentation, aussi appelés « copigments de transformation », correspondent à l'association intermoléculaire ou intramoléculaire pouvant se produire quand on mélange des colorants avec des copigments ou extraits des plantes les contenant sous certaines conditions (température, pH, temps) afin de reproduire le phénomène naturel de copigmentation. Le but est d'obtenir des couleurs plus résistantes aux variations de pH, température, solvants et des nouvelles couleurs issues de combinaisons multiples. A titre d'exemple, pour obtenir des nuances brunes sans dopage avec les colorants synthétiques, le henné peut être mélangé avec du bois de campêche et/ou l'indigo.

Les copigments de transformation peuvent être utilisés dans des domaines divers, l'homme du métier pouvant choisir les composés de départ en fonction des objectifs souhaités, notamment des nuances chromatiques recherchées.

Dans le procédé de l'invention, les colorants directs présents dans les extraits des plantes (garance, indigo, henné etc...) sont d'abord libérés de leur forme hétéroside (aglycone + glucides) par les propres enzymes présentes dans l'extrait brut de la plante. Cette extraction permet également la libération des copigments présents dans le même extrait (tanins, acides

organiques) et leurs contacts avec des colorants et/ou copigments d'autres plantes. Ainsi, l'extraction libère les colorants/pigments et/ou les copigments qui peuvent alors participer à une réaction de copigmentation en présence d'autres composés biocompatibles.

- 5 Il est aussi possible d'utiliser des colorants et/ou copigments déjà extraits, voire purifiés, et disponibles dans le commerce pour réaliser une réaction de copigmentation selon l'invention.

10 L'expertise de l'homme du métier saura associer les matières premières qui conviennent pour l'obtention du résultat souhaité, l'amélioration de la solubilité d'un composé, de la stabilité des constituants actifs, changement de couleur ou amélioration de la tenue des couleurs. Ces choix reposent sur la biocompatibilité des composés A et B entre eux de sorte à obtenir une réaction de copigmentation.

15 Les précurseurs de colorants sont choisis parmi les extraits des plantes, des fruits, de baies, de grains, d'agrumes, de légumes et leur mélange. Ces matières premières contiennent des principes actifs colorants directs libres ou dérivés (glycosides, sels, etc) dont les structures moléculaires sont diverses, en plus d'autres substances pouvant agir comme pigments auxiliaires (ou adjuvants de coloration) (tanins, aminoacides, sucres, acides caféique, tartriques etc...).

20

Les composés A de l'invention regroupent les colorants directs et les copigments.

25 Les colorants directs naturels d'utilisation traditionnelle, peuvent être choisis parmi les familles moléculaires (colorants ou pigments) décrites dans le Tableau 1 ou leur dérivés (quinones, antraquinones, naphthoquinones, indoles, anthocyanes, xantones, flavonoïdes, cromènes, pteridines, isoquinolines, phenothiazine, iridoïdes, polyènes, chalcones, ainsi que les shikimates, terpenes, stéroïdes, les polyacétates, aminoacides etc...).

30 Les colorants directs sont issus de l'extraction aqueuse (ou hydroalcoolique) des plantes, feuilles ou d'autres parties végétales. Plusieurs plantes ou autres matières d'origines naturelle (Tableau 1) ayant un pouvoir colorant direct peuvent être utilisées afin d'obtenir le composé A. Les matières sont broyées, macérées, atomisées préalablement à l'extraction. La quantité du précurseur de colorant ou molécules colorantes directes dans l'extrait sec initial doit être suffisante pour obtenir une coloration visible. Cette quantité doit être adaptée en fonction du  
35 précurseur et de l'intensité voulue pour la coloration.

D'un point de vue structurel, une molécule de colorant direct organique présente une certaine configuration nécessaire à l'obtention de la couleur. Plusieurs conditions doivent être réunies pour que la molécule fasse apparaître la coloration :

- 5 - elle doit porter des groupements chromophores et être fortement conjuguée (alternance de nombreuses doubles et simples liaisons) ;
- elle doit porter des groupements auxochromes qui intensifient la coloration initiale produite.

Ainsi, un colorant direct comporte obligatoirement deux types de groupements : les groupements chromophores et les groupement auxochromes.

10 Les copigments sont des molécules colorées ou incolores, présentes dans le règne végétal, minéral ou animal, distinctes des molécules à pouvoir colorant. Comparé à un colorant direct, un copigment comprend soit des groupements chromophores, soit des groupements auxochromes. Les copigments ne sont pas colorants par eux-mêmes.

15 Une grande variété de plantes présentent des constituants (familles de molécules) ayant des structures chimiques et propriétés similaires, notamment des copigments tels que les flavonoïdes (flavones, flavonols, flavanones, and flavanols) et autres polyphénols, les alcaloïdes, les aminoacides, notamment les thio-aminoacides, les acides organiques (i.e. hydroxycinnamic acids and hydroxybenzoic acids) tannins, etc... (Tableau 1).

20 Les copigments peuvent avoir une affinité moindre pour les fibres naturelles (y compris les kératines capillaires), mais leur interaction avec les colorants directs confère une plus grande intensité de la solution colorante et peut induire un changement de couleur. Ils peuvent par exemple être ajoutés à l'extrait aqueux ou hydroalcoolique du composé colorant ou préparé de  
25 façon séparée pour être mélangés à ce composé colorant dans une deuxième phase.

Les composés A sont choisis parmi les colorants et copigments naturels tels que décrits dans le Tableau 1 ci-dessous. Ces pigments peuvent être sont obtenus de sources naturelles, végétales, animales ou minérales, mais des copies de synthèse de colorants naturels peuvent également  
30 être considérées dans cette catégorie.

La réaction de copigmentation des vins est exclue de la présente invention, à savoir que les composés A et B ne peuvent pas être tous deux des composés présents naturellement dans le vin ou, autrement dit, les seuls composés participant à la réaction de copigmentation.

35

Les colorants que l'on ajoute aux aliments sont notamment des extraits oléosolubles ou des extraits solubles à l'eau (parfois leurs laques) des matériaux organiques colorants naturels et les pigments insolubles de matériaux minéraux organiques. Les extraits peuvent être les produits d'extractions physiques simples ou bien des produits modifiés chimiquement.

5

Les colorants organiques naturels qui suivent sont classés selon leur structure chimique. À l'échelle moléculaire, une certaine configuration structurale de la molécule est nécessaire à l'obtention de la couleur. Les groupes d'atomes responsables de la couleur des colorants sont appelés groupes chromophores. Ces groupes chromophores peuvent renfermer des groupements azoïques (-N=N-), carbonyles (-C=O), nitrés (-NO<sub>2</sub>+), nitrosés (-N=O), alcènes (-C=C-), etc. Ces doubles liaisons doivent être nombreuses pour que le corps soit coloré.

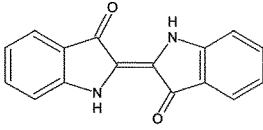
10

Les molécules ne possédant que des groupes chromophores sont appelées des chromogènes ; ils sont classés parmi les copigments. Bien que colorés, les chromogènes ne sont pas des colorants, pour en devenir, ils doivent posséder des groupes salifiables (c'est à dire des groupes susceptibles de se transformer en sel). Les groupes appelés « groupes auxochromes » permettent la fixation des colorants sur les fibres et peuvent modifier la couleur du colorant. Les groupes auxochromes peuvent être acides (-COOH, SO<sub>3</sub>H, -OH) ou basiques (NH<sub>2</sub>, NHR, NR<sub>2</sub>).

20

<b>Couleurs</b>	<b>Classification chimique</b>	<b>Noms communs des plantes colorantes</b>
Jaune et brun	Flavones	Camomille
Jaune	Iso-quinolines, Polyenes, Pyranes	Curcuma, Carthame, Santal
Jaune orangé	Chromènes	Paprika, Annato, Safran
Brun, noirs et lilas-gris	Naphtoquinones	Henné, Noix, Alcanette,
Rouge	Antraquinones, Quinones, Chromènes	Garance, Cochenilla
Bleu	Indigoïdes, Indoles et bis-indoloïdes, Azulene, Phenazine, Tetrapyrrole, Pyranoanthocyanin	Indigo, Pastel des teinturiers

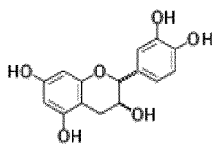
**TABLEAU 1. Source de colorants et copigments naturels ainsi que de copigments auxiliaires pouvant être utilisés dans cette invention**

FAMILLE MOLECULAIRE Plantes contenant des colorants ET/OU Copigments (Espèces) : Substances actives (Composés A)
<p>NAPHTOQUINONES ET DERIVES</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Noyer</b>, brou de noix (<i>Juglans cinerea</i>, <i>J. regia</i>, <i>J. nigra</i>) : juglone, juglandine</li> <li>• <b>Henné</b> (<i>Lawsonia inermis</i>, <i>Lawsonia alba</i>): lawsone</li> <li>• <b><i>Orcanette des teinturiers</i> (<i>Alkanna tinctorial</i> , <i>Lithosfernum tinctorium</i> (VAH L.) : <i>alkannine</i></b></li> <li>• <b>Tabebuia et Tecoma</b> (<i>Tabebuia sp</i>, <i>T. Avellaneda</i>): lapachol, beta-lapachone</li> <li>• <b>Droséra</b> (<i>Drosera rotundifolia</i>, <i>D. intermedia</i> , <i>D. anglica</i>): plumbagone</li> <li>• <b>Shepherdie du Canada</b> (<i>Shepherdia Canadensis</i>) : chimaphiline</li> </ul>
<p>QUINONE &amp; ANTRAQUINONE ET DERIVES</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Garance</b> (<i>Rubia tinctorum</i>, <i>R. peregrina</i>, <i>R. cordifolia</i>), les racines ont jusqu'à 19 colorants : l'alizarine, purpurine, xanthopurpurine, rubiadine, l'acide ruberythrinique</li> <li>• <b>Rhubarbe</b>, racines (<i>Rheum rhaponticum</i>, <i>R. palmatum</i>, <i>R. officinale</i>): l'acide crysophanique</li> <li>• <b>Gaillet, ou Caille-lait blanc</b>, racines (<i>Galium mollugo</i>, <i>G. odoratum</i>, <i>G. verum</i>) : alizarine</li> <li>• <b>Aloes</b> (<i>Aloe vera</i>) : aloïne A et B, aloésone,</li> <li>• <b>Lacca</b> (<i>Coccus laccae</i>): l'acide Laccaïque A, B, C et D</li> <li>• <b>Rouge Carmin</b> (Cochenille de <i>Coccus cacti</i> ou <i>Dactylopius coccus</i>); utilisé avec ou sans mordant) : acide carminique, l'acide Kermesique, l'acide flavokermesique</li> <li>• <b>Millepertuis</b> (<i>Hypericum perforatum</i>) : hyperofrine, hypericine et quinones polycycliques</li> </ul>
<p>INDOLES, BIS-INDOLOÏDE ET DERIVES</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Indigotier</b>, poudre de feuilles (<i>Indigofera tinctoria</i>, <i>Indigo suffraticosa</i>, <i>I. articulata</i>, <i>I. arrecta</i>, <i>I. gerardiana</i>, <i>I. argenta</i>, <i>I. indica</i>, <i>I. longiracemosa</i>, <i>Persicaria tinctoria</i>): indigo</li> </ul> <div style="text-align: center;">  <p>I indigo</p> </div> <ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Pastel des teinturiers ou Jaune d'or</b> (<i>Isactis tinctoria</i>) : cis- et trans-indigo, indigorubine</li> <li>• <b>Polygonum</b> (<i>Persicaria tinctoria</i>),</li> <li>• <b>Gardena blue</b> (<i>Clerodendrum trichotomium</i>: phycocyanolibin, guaiazulène, trichotomine</li> <li>• <b>Beterrave</b> (<i>Beta vulgaris</i>) : betanines, betanidine, Isobetanidine, vulgaxanthines (le rouge de betterave est très instable)</li> <li>• <b>Melanines des plantes</b> : allomelanines et phaeomelanines</li> </ul>

## XANTONES ET FLAVONOÏDES, PYRANOANTHOCYANES ET DERIVES

(Flavones, Flavonols, Flavanones, Flavanols, Anthocyanines et autres polyphénols)

- **Extraits de rose, thé et fruits : pomme, raisin, mûres, açaï**: pélargonidine (Pelargonium), cyanidine (roses, framboises), malvidine, paeonidine, delphinidine (*Viola tricolor*), catechine (*Acacia catechu*).

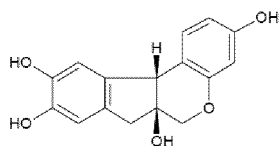


Catechine

- **Chamomille**, fleurs (*Matricaria recutita*, *M. chamomilla*) : azulene, apigénine
- **Bourdaïne**, écorces (*Rhamnus frangula*, *Frangula alnus*) : flavonoïdes, tanins
- **Açaï**, fruits (*Euterpe oleracea*) : Anthocyanines, polyphénols et tanins
- **Œillet** (*Dianthus caryophyllus*) : cyanidine, pélargonidine
- **Raisin rouge** (*Vitis vinifera*): cyanidine et autres polyphénols (tanins, polyphénols)
- **Marc de raisin** : lignane (lyonirésinol) et autres polymères
- **Sophora**, boutons floraux (*Sophora japonica*) : rutoside
- **Ecorces de chêne, thé, noix, oignons rouges** : quercétine, hespéridine, épicatechine, galloécatechine
- **Les baies colorées et noires** (*Ampelopsis glandulosa*, *Ribes nigrum*, *Vaccinium vitis-idaea*, *Rubus idaeus*, *Fragaria ananassa*, *Rubia tinctoria*, ...)
- **Pyranoanthocyanines naturelles**: adduits malvidin 3-glucoside pyruvique, péonidine 3-glucoside, 4-vinylcatechine, vitisine-B
- **Anthocyanines polyacylés** (*Clitorea ternatea*, *Vitis vinifera*, *Rosa hybrida*) : ternatines A1–3, B1–4, C1–4 et D1–3, técophiline, cyanodelphinidine, phacélanine, alatanine C, rosacyanine B

## CROMENES, IRIDOÏDES ET DERIVES

- **Bois de campêche**, écorces et bois (*Haematoxylon campechianum*) : haématoxiline (taux à 10% dans le bois)
- **Bois du Brésil** (*Caesalpinia echinata*): brasiline, et son dérivé d'oxydation brésiléine (solubles dans l'eau)



brasiléine

- **Kamala**, fruits (*Mallotus philippensis*) : rottlérine
- **Santal** (*Santalum album*) : santalines, santal (isoflavone)
- **Manguier** : mangiférine,

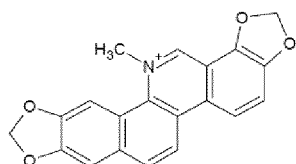
- **Gentiana** : Gentisine
- **Jenipapo ou Jagua**, fruits (*Genipa americana*) : genipine

## PTERIDINE ET DERIVES

- **Légumes, brocolis, épinard, noix, avocat, grains complets** : riboflavine bioactive (jaune fluorescent)

## ISOQUINOLINE ET DERIVES

- **Sanguinaire du Canada**, racines (*Sanguinaria canadensis*) : sanguinarine (1%), berberine



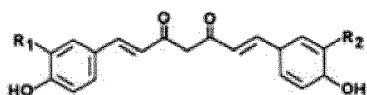
sanguinarine

## PHENOXAZINE, PHENAZINE ET DERIVES

- **Liquen** (*Rocella tinctoria*, *Ochrolechia tartarea*, *E. prunesti*) : orceine, orchile

## POLYENES, CAROTENOIDES, TERPENOIDES ET DERIVES

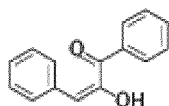
- **Paprika** (*Capsicum annum*, *Capsicum annum L.*): capsanthine, Capsorubine
- **Rocou ou annato** (*Bixa Orellana*): bixine, nor-bixine
- **Carrote** (*Daucus carota*): alpha, beta et gamma-carotene
- **Safran** (*Crocus sativus*) : orange crocetine
- **Rosa canina** ( ): rubixanthine
- **Jasmine** (*Gardenia jasminoides*) : crocine
- **Tarragone** (*Tagetes lucida*): lutéine
- **Orange** (*Citrus sinensis*) :  $\beta$ -citraurine et violaxanthine



- **Curry** (*Curcuma longa*) : curcumine
- **Coton** (*Gossypium sp.*) : gossypol

Curcumine

## CHALCONE ET DERIVES



Chalkone

- **Carthame**, fleurs (*Carthamus tinctorium*): safflomine A and B (solubles dans l'eau), carthamine (insoluble dans l'eau)

**Familles moléculaires** : COPIGMENTS AUXILIAIRES (Composés B)

- Les tannins (condensés ou hydrolysables) : guarana (*Paulinia cupana*), grenade (*Punica*)

*granatum*), noix de galles (*Quercus infectoria*), sumac (*Rhus Coriaria*), châtaignes, (*Castanea sativa*), clous de girofle (*Syzygium aromaticum*), feuilles de *Symplocos*, (*Symplocos cochinchinensis*), aubépine (*Crataegus mongyna*), Cyprès

- Acides aliphatiques : acide citrique (agrumes), acide tartrique (rhubarbe, raisin), acide acétique (vinaigres de raisin, ris), acide Malonique, acide Succinique, acide ascorbique
- Acides aromatiques : l'acide caféique (café), acide chlorogénique (chataîgne, thé), acide quinique, acide coumarique, acide Synaptique, acide ferullique, acide gallique
- Acides Phenoliques : acide hydroxycinnamique, acide hydroxybenzoïque
- Les carbonates (bicarbonate de sodium, hydrogenocarbonate de sodium ou potassium), l'eau de mer (mélange de sels) ou l'infusion de cendres de bois (qui remplace les carbonates),
- L'alun de potassium ou disulfate d'aluminium et de potassium, les oxydes de fer, de manganèse, ou zinc
- Sucres réducteurs : fructose, glucose, rhamnose, galactose, arabinose, xylose and sucrose
- Composés soufrés (dérivés soufrés de l'ail, thio-aminoacides),
- Composés azotés (hydrolysats de protéines végétales, autolysats de levures, acides aminés)

Une seule source de colorant, seule ou mélangée à des copigments, peut-être la base d'une grande variabilité chromatique par l'utilisation des copigments auxiliaires, acides, basiques, sels métalliques ou d'autres matières d'origine naturelle.

5

Les copigments auxiliaires utilisés dans le procédé de copigmentation, aussi appelés « composés B » dans la présente invention, sont préférentiellement d'origine végétale. Les plus connus sont le rhizome de rhubarbe (acide tartrique), les thio-aminoacides (méthionine, glutathion, cystéine ou ses dérivés), l'infusion de cendres de bois (qui remplace les carbonates), les tanins végétaux présents dans les noix de galles, le thé vert, l'écorce de grenade, ou du bois de châtaignier ou encore le *Symplocos* (voir Tableau 1).

10

Les copigments minéraux, comme la pierre d'alun (potassium alun) ou encore l'alun présent naturellement comme un double sel (disulfate d'aluminium et de potassium) ont l'avantage d'avoir des propriétés bactéricides.

15

L'acylation par les acides organiques (aromatiques et/ou aliphatiques) est connue pour apporter une meilleure stabilité aux colorants et pigments. L'acide tartrique est utilisé dans l'alimentation comme additif alimentaire (numéro E334<sup>13</sup>), et peut être utilisé comme un régulateur de pH.

20

Lors de la préparation des colorants selon l'invention, les copigments auxiliaires sont choisis selon les principes actifs qu'ils comprennent puis sont mélangés selon la compatibilité des structures moléculaires de sorte à obtenir selon les cas :

- 5 - l'amélioration de la stabilité des composés (pH, température, lumière, chimique),
- l'amélioration de leur solubilité en milieu physiologiquement acceptable,
- l'augmentation de l'intensité et/ou la tenue des couleurs finales
- l'augmentation de l'affinité des colorants vis-à-vis des fibres kératiniques (chevelure, barbes, sourcils, des ongles, des pieds et des mains) et/ou de la peau, ou des fibres textiles à colorer.

10

La combinaison des copigments auxiliaires avec une ou plusieurs molécules choisies parmi les colorants et/ou les copigments peut être choisie par l'homme du métier qui saura établir la biocompatibilité des composés entre eux et choisir les sources de composés et les conditions de la réaction de copigmentation en fonction de la couleur désirée.

15

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, les composés A et B sont des produits d'origine naturelle de sorte à préparer un produit colorant 100% naturel. Toutefois, certains composés d'origine naturelle peuvent être reproduits par synthèse chimique et être utilisés dans une réaction de copigmentation selon l'invention. De plus, les adjuvants classiques d'origine synthétique utilisés dans la composition des teintures pour les cheveux, la peau ou les textiles peuvent être intégrés à la composition finale des produits selon l'invention sous l'œil attentif de l'homme de métier qui saura les choisir par rapport à leur compatibilité chimique avec des polymères anioniques ou non anioniques, amphotères, des agents épaississants minéraux ou organiques, des antioxydants, des parfums, tampons, dispersants, conservateurs, opacifiants ou des agents de conditionnement divers.

25

Un deuxième objet de l'invention concerne un produit colorant obtenu par un procédé de préparation tel que défini précédemment, comprenant une réaction de copigmentation.

30 Le produit colorant obtenu par copigmentation est aussi appelé « copigment de transformation » ou « colorant de transformation ».

Dans un mode de réalisation particulier, le produit colorant se trouve sous la forme d'une solution liquide. Cette solution peut résulter directement de la réaction de copigmentation ou être préparée à partir de la solution résultant de la copigmentation.

35

Dans un autre mode de réalisation particulier, le produit colorant se trouve sous forme congelée. En effet, la solution résultant de la copigmentation peut être directement congelée pour conservation.

5 Dans un autre mode de réalisation particulier, le produit colorant se trouve sous forme d'une poudre instantanée. Cette poudre peut être obtenue par lyophilisation ou par séchage par atomisation, selon les méthodes connues de l'homme du métier. De manière préférée, le produit colorant est un lyophilisat.

10 La lyophilisation est une des meilleures méthodes de séchage puisqu'elle conserve ces caractéristiques organoleptiques, notamment l'odeur et la couleur, et ce pendant de longues périodes, pouvant aller jusqu'à plusieurs années. La réfrigération n'est pas nécessaire pour conserver les produits lyophilisés. Le poids des aliments est aussi diminué par la lyophilisation, ce qui est un avantage pour le transport et le stockage des produits.

15

Les lyophilisats sont des poudres colorantes instantanées présentant des formes (dentelles, étoilés, plaques) qui varient selon la composition des matières premières, et une excellente solubilisation en milieu aqueux. Les lyophilisats peuvent être mélangés à des produits de soins (beurre, gel, mousse, crème) afin de préparer les masques colorants pour les fibres kératines.

20 Les couleurs des solutions de départ sont parfaitement maintenues après dissolution. La réhydratation des colorants-pigments lyophilisés est beaucoup plus facile que pour des composés correspondants sous forme déshydratée. Leur structure poreuse rend la réhydratation possible avec de l'eau froide ou chaude, et ce, en quelques minutes. L'aspect visuel et la consistance sont appréciés des consommateurs.

25

Dans un mode de réalisation de l'invention particulièrement préféré, le produit colorant est obtenu à partir d'ingrédients 100% naturels. En particulier, un tel produit peut être obtenu à partir d'ingrédient 100% végétaux.

30 Des exemples de produits colorants selon l'invention sont décrits dans le Tableau 2.

35

**TABLEAU 2 : Compositions de produits colorants selon l'invention.**

COPIGMENTS DE TRANSFORMATION SOUS FORME LIQUIDE			
<b>Composés A (quantité d'extrait brut)</b>	<b>Composés B</b>	<b>Couleur obtenue</b>	<b>Classification Pantone</b>
henné (25 à 100 mg/ml) + café (2,5 à 15 mg/ml)	Tanins (25 à 100 mg/ml) + polyphénols (2,5 à 15 mg/ml) + aminoacide (2,5 à 150 mg)	chocolat	1405C
henné (25 à 100 mg/ml) + café vert (5 à 250 mg/ml)	Tanins (25 à 100 mg/ml)+ acide polyphénolique (5 à 250 mg/ml) + aminoacide (2,5 à 150 mg/ml)	taupe	17-0929
Annato (7 à 50 mg/ml) + café vert (5 à 250 mg/ml)	acide polyphénolique (5 à 250 mg/ml) + aminoacide (2,5 à 150 mg/ml)	mandarine	13-0720
COPIGMENTS DE TRANSFORMATION SOUS FORME DE LYOPHILSAT			
henné	Tanins	orange	17-1463/14-0848
henné + café vert	Tanins + acide polyphénolique + aminoacide	taupe	17-0929
henné + café	Tanins + polyphénols + aminoacide	chocolat	1405-C
Henné + brou de noix	tanins	taupe	17-0929
Annato + café vert	acide polyphénolique + aminoacide	Jaune primevère	13-0739

5

A la lecture du Tableau 2, on constate que les lyophilisats présentent la même couleur après dissolution que les colorants liquides obtenus par réaction de copigmentation.

10

L'élimination des résidus insolubles des extraits naturels conduit à l'enrichissement des constituants hydrosolubles et par conséquent l'amélioration de la surface de contact entre les molécules actives et les kératines, apportant une meilleure efficacité de coloration.

La présence des copigments stabilise les constituants (tanins, les chalcones, les caroténoïdes etc...) et en même temps renforce action colorante par un effet de potentialisation des couleurs résultantes et une plus grande variabilité de couleurs.

- 5 La préparation des colorants naturels à partir de lyophilisats est plus facile, plus rapide et l'application plus confortable, avec la possibilité d'utiliser des produits de soin comme les masques de soin par l'addition des alginates (polysaccharides), les beurres (karité) ou encore les conditionneurs comme support d'application.
- 10 En outre, la non-utilisation des agents agressifs (ammoniaque, peroxyde d'hydrogène, parabènes) permet une conservation de fibres kératines et préserve la santé du cuir chevelu.

La durée de conservation dépend tout particulièrement du mode de conditionnement, mais la plupart des produits alimentaires lyophilisés et convenablement conditionnés ont une durée de conservation pratiquement indéfinie (jus de fruits, légumes, lait, café).

15

Stabilité des composés actifs et durée de conservation.

La lyophilisation conserve pratiquement intactes toutes les qualités du produit frais (caractéristiques organoleptiques, caractéristiques tinctoriales). De plus, la lyophilisation conserve les vitamines A, B et C à des taux très proches du produit frais, et cela même après de nombreux mois de stockage. Bien que ce procédé permette la conservation des souches microbiennes, il y a pourtant destruction d'une quantité importante de la population bactérienne de contamination. En conséquence, on obtient une épuration des denrées traitées, se traduisant par une amélioration de la qualité hygiénique.

20

25 Un troisième objet de l'invention concerne un kit de coloration capillaire, ce kit comprenant :

- un produit colorant sous forme lyophilisée tel que défini précédemment,
  - un gel ou un beurre à usage cosmétique
  - des ustensiles pour mélanger les composants et appliquer le masque obtenu sur les
- 30 cheveux.

Le gel ou le beurre se trouvant dans le kit servent de support d'application du produit colorant. Il peut s'agir par exemple, d'un beurre de karité ou d'un gel d'alginates.

Dans un mode de réalisation préféré, le produit colorant est un produit 100% naturel. De même, le gel ou le beurre utilisés comme support au produit colorant sont de préférence des produits d'origine naturelle.

- 5 Ce kit peut, en outre, contenir une notice explicative contenant des instructions relatives à l'utilisation du produit colorant.

10 Un quatrième objet de l'invention concerne l'utilisation des colorants tels que définis précédemment dans le domaine cosmétique, agroalimentaire, vétérinaire et de la teinture textile.

Les colorants naturels trouvent une application particulière en cosmétique, en réponse à l'attente des consommateurs pour des compositions colorantes naturelles exemptes de produits chimiques, notamment pour colorer les cheveux et tatouer la peau.

15 L'utilisation des produits colorants instantanés est très simple ; ceux-ci peuvent être mélangés à des produits des soins capillaires. Les alginates naturels (algues), les beurres (karité, murumuru, cacao, etc.), les mousses et conditionneurs divers peuvent être utilisés comme support. Néanmoins, les matières hydrophiles sont plus appropriées pour être utilisées comme support  
20 des lyophilisats hydrosolubles ; par exemple, les alginates de sodium (E401), polysaccharides obtenus à partir d'algues marines, apportent une belle consistance de gel et intègrent parfaitement les lyophilisats.

25 L'application des colorants naturels instantanés est plus facile que celle des colorants naturels classiques. Les colorants instantanés peuvent être simplement incorporés à un shampoing. Il suffit alors de laisser le shampoing agir quelques minutes puis de rincer. Les colorants instantanés peuvent aussi être incorporés dans un masque capillaire, qui sera laissé à reposer pendant au moins 30 min avant rinçage. Les cheveux peuvent être séchés au sèche-cheveu.

30 En plus du domaine cosmétique, ces colorants instantanés, de préférence 100% naturels, peuvent être utilisés dans le domaine agroalimentaire pour colorer les boissons, bonbons, pâtes etc... ),.

35 Dans le domaine de la teinture textile (laines, soie, lin), les colorants lyophilisés ou poudres séchées peuvent être utilisés pour une teinture textile éco-responsable (ou bio-teintures). Ces

colorants naturels peuvent éventuellement être combinés à des teintures non naturelles (teintures semi-synthétiques).

5 Il est aussi possible d'utiliser les produits colorants selon l'invention dans le domaine vétérinaire pour teindre les poils des chiens, chats et autres animaux domestiques.

En résumé, l'invention apporte les innovations suivantes :

- La stabilisation des matières naturelles colorantes par un procédé de copigmentation.
- La mise en valeur des colorants et copigments naturels aujourd'hui très peu exploités  
10 faute de savoir les stabiliser.
- Un large panel de couleurs chatoyantes obtenues uniquement à partir d'ingrédients naturels, dont l'intensité de couleur est augmentée, voire modulée. On peut parler de « nouvelles couleurs naturelles ». Ces variations des couleurs sont obtenues par mélange de matières colorantes identifiées avec d'autres molécules colorantes d'origine naturelle.
- 15 - Un conditionnement innovant pour des colorants prêts à l'emploi par simple solubilisation aqueuse des lyophilisats.
- Des produits de coloration capillaire dont le temps de coloration est diminué par amélioration de la surface de contact entre les agents actifs et les cheveux. (gel, suspension, crème, plutôt qu'un cataplasme)

20

La présente invention sera mieux comprise à la lecture des exemples qui suivent, fournis à titre d'illustration et ne devant en aucun cas être considérés comme limitant la portée de la présente invention.

## 25 **DESCRIPTION DES FIGURES**

**Figure 1 :** Procédé de préparation de colorants sous forme de poudres instantanées selon l'invention.

## 30 **EXEMPLES**

**Exemple 1 : Extraction d'un composé A - colorant obtenu à partir des feuilles broyées de Henné (*Lawsonia inermis*)**

35 Les feuilles broyées de henné (10% du poids des fibres à colorer) sont réduites en une fine poudre. L'eau distillée (100 mL) est chauffée (65 à 75°C) ou portée à ébullition. L'eau est

additionnée à la poudre broyée et le tout est agité pendant 10 à 15 min, jusqu'à homogénéisation. Une solution hydroalcoolique (5 à 20%) peut remplacer l'eau.

5 Afin d'extraire un maximum des composés, la pâte obtenue peut-être macérée jusqu'à homogénéisation. La pâte épaisse obtenue est laissée au repos entre 3 à 24 heures à température ambiante. Après 24 heures, la solution est filtrée afin d'éliminer le résidu insoluble. Cette étape, dite « de fermentation » permet la libération des composés actifs de ses glycosides. L'addition d'une solution alcaline ( $\text{NaHCO}_3$ ) peut accélérer cette étape, mais est déconseillée en fonction du type de matière première utilisée.

10

En général, les molécules ayant un pouvoir colorant sont solubilisées dans une phase aqueuse ou hydroalcoolique. Néanmoins, certains composés sont peu solubles ou insolubles dans l'eau.

**Exemple 2 : Extraction d'un composé B - extrait aqueux des graines broyées de café torréfié**

15

Plusieurs matières d'origine naturelle ayant les caractéristiques d'un pigment ou copigment (colorants alimentaires, pigments naturels en cosmétique etc) peuvent être utilisés afin d'obtenir le composé A ou B (Tableau 1).

20

L'extraction des copigments auxiliaires (Composé B) peut être réalisée par infusion directe (exemple café) sans temps de pause. Il est aussi possible d'utiliser des substances acquises sur le commerce (exemple aminoacides).

25

La solution est maintenue à température entre 6 à 10 °C afin d'éviter la contamination par des microorganismes.

Notez que certains extraits naturels (Annato, açai, carthame etc) peuvent présenter une quantité non négligeable de résidu insoluble dans l'eau.

30

Alternativement, l'homme de métier cherchera à améliorer la solubilité de ces molécules (ex. formation de dérivés de sels) avant la copigmentation.

**Exemple 3 : Préparation d'un colorant naturels par réaction de copigmentation**

35

a. Réaction de copigmentation

Le ou les composés A sont solubilisés dans un volume d'eau distillée. La solution est ensuite filtrée en papier ou coton afin d'éliminer les résidus insolubles.

5 Le copigment (composé B) ou son sel est introduit à température ambiante et sous agitation, puis la température est augmentée rapidement jusqu'à atteindre 45 – 50°C (maximum 70°C) et maintenue sous agitation pendant une courte période de temps (10 à 15 min). Le mélange est ensuite refroidi à température ambiante.

Le colorant peut être utilisé immédiatement, conservé au réfrigérateur ou congelé pour une utilisation ultérieure.

10

#### b. congélation des produits de copigmentation

Après refroidissement, la solution obtenue est soit utilisée immédiatement, soit congelée afin de maintenir toutes les capacités colorantes et odorantes des extraits de plantes.

15 La solution colorante peut ensuite être lyophilisée.

#### c. Lyophilisation des colorants

20 Préalablement à la lyophilisation, les composés frais ou congelés sont broyés en petits morceaux à l'aide d'un broyeur électrique afin d'obtenir des morceaux plus ou moins homogènes. Ces glaçons brisés sont ensuite posés dans la chambre (ou ballon) du lyophilisateur.

25 Ces glaçons brisés ont été lyophilisés avec un lyophilisateur Labconco Freezone 4.5L. L'eau a été sublimée à une basse température (-50°C) et à un vide puissant (2.10-2 mbar) grâce à une pompe Alcatel. Les composés ont été laissés dans le lyophilisateur jusqu'à obtention d'un lyophilisat complètement sec.

Alternativement, les extraits hydrosolubles filtrés peuvent être directement utilisés pour la lyophilisation, sans l'étape de congélation préalable.

30 Le rendement du lyophilisats préparés et analysés varient entre 25 à 60% du poids de l'extrait brut, résultat dépendant du produit brut de départ et de la technique d'extraction utilisée.

$$\text{Rendement} = (\text{lyophilisat} / \text{extrait brut sec}) * 100$$

35 Les lyophilisats/extraits secs sont conservés hermétiquement fermés jusqu'à leur utilisation, de préférence sous atmosphère inerte (argon) ou sous vide.

#### d. Séchage par atomisation

Une façon alternative moins coûteuse que la lyophilisation est le séchage par pulvérisation, le séchage d'un liquide pour obtenir une poudre. Cette technique est couramment utilisée pour  
5 l'obtention de lait, soupe, jus, ou café en poudre.

La solution est introduite par le haut sous pression, avec un jet d'air chaud. Les gouttelettes qui retombent sèchent pour donner une poudre fine qui refroidit en descendant. Les granules humides sont ensuite séchés à mesure qu'ils descendent par une deuxième tour et sont tamisés pour obtenir des granules fins de taille uniforme.

10 Cette technique impose des conditions moins douces que la lyophilisation, pouvant conduire à une conservation moins efficace des composés actifs (colorants/copigments).

#### **Exemple 4 : Préparation d'un colorant pour application capillaire**

15 a. Colorants et copigments utilisés

Composés A : feuilles broyées de henné (*Lawsonia inermis*) et grains de café torréfié (Csp)

Composé B: Aminoacide (alimentaire)

20 b. Réaction de copigmentation

Les feuilles broyées de henné (25 g) sont mélangées avec l'eau distillée bouillante (100 mL à 150 mL, puis mélangées vigoureusement pendant 15 min et ensuite laissées au repos pendant 24 heures. La solution est ensuite filtrée dans un papier filtre ou tige à coton. L'extrait de café  
25 torréfié (5 g/30 mL d'eau) est rajouté à l'extrait de henné. Enfin, le composé B, solution aqueuse de thio-aminoacide (0,1 g) est rajouté au mélange henné-café.

Le mélange est chauffé jusqu'à 50°C (maximum 70°C), sous agitation, pendant 15 minutes et refroidi à température ambiante.

Le colorant instantané (lyophilisat henné-café-aminoacide) présente un aspect étoilé uniforme,  
30 couleur brune chocolaté (très différente du henné seul) et maintient le parfum de café de l'extrait original.

Pour des cheveux longs il faut prévoir au moins 50 g de poudre de henné et 10g de poudre de café.

35 **Exemple 5 : Coloration capillaire à partir d'un colorant lyophilisé**

L'utilisation des lyophilisats au moment de l'application est très simple. Les étapes suivantes sont proposées :

- i. Dissolution du lyophilisat dans un petit volume d'eau pour application directe ou préparation d'un masque.
- 5 ii. Préparation *in situ* d'un masque colorant :
  - o Solubilisation aqueuse des lyophilisats des matières colorantes avec un petit volume d'eau (5 ml) et addition d'un beurre (ex karité). Homogénéisation.
  - o Alternativement, le lyophilisat peut être dissous directement dans un gel hydrosoluble (ex : gel carraghénane 2%) ou beurre (ex : beurre de karité)
- 10 Le masque obtenu présente une consistance appropriée et les caractéristiques organoleptiques de départ sont maintenues, notamment la couleur et l'odeur.
- iii. Application de la solution ou masque directement sur les cheveux secs
  - o Disposer le masque colorant en mèches sur le cuir chevelu à l'aide d'un peigne fin et couvrant l'ensemble de la chevelure.
  - 15 o Le séchage (au sèche-cheveu) accélère la coloration et permet l'obtention de couleurs plus intenses.
- iv. Repos de 30 min (minimum, idéalement 45 min)
- v. Rinçage à l'eau tiède pour enlever excédent et sécher les cheveux normalement
- 20 Alternativement, les cheveux peuvent être lavés avec shampoing classique et rincés à l'eau tiède.

Le tableau 3 ci-dessous résume les étapes nécessaires pour l'application des colorants.

**TABLEAU 3 : Mode d'emploi des produits colorants**

25

Etape	Produits	Méthode	Résultat
i	Lyophilisats : Henné + Café + mordant (~ 7 g) Eau : 15 à 20 mL	Addition de l'eau dans le lyophilisat (température ambiante ou faiblement tiède)	Solution homogène (I).
ii	Gel carraghénane 0,5 à 2%	Addition du gel dans la solution I. Mélanger de façon manuelle jusqu'à obtention d'une consistance épaisse et homogène des couleurs	Masque (II) homogène

iii	Solution (I) OU Masque (II)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Application sur les cheveux de I ou II</li> <li>- Distribuer le produit à l'aide d'un peigne fin</li> <li>-Séchage avec sèche-cheveux<sup>(a)</sup></li> <li>- Repos pendant 30 à 45 min</li> <li>- Rincer à l'eau tiède ou shampoing</li> </ul>	Cheveux brun chocolaté avec belles lumières, Nuance de couleurs originales, Parfum café suave
-----	--------------------------------	---	---

(a) L'objectif ici n'est pas de sécher les cheveux, mais d'accélérer l'imprégnation des colorants sur les fibres

### Exemple 6 : Test comparatif entre colorant naturel instantané selon l'invention *versus* colorant permanent

Un test comparatif de coloration a été réalisé avec les produits suivants :

- Colorant (X) acquis sur le commerce, ayant l'appellation '*coloration aux extraits végétaux*' composés des molécules de synthèse avec hydrolysats des protéines naturelles
- *Solution* colorante (Y) objet de l'invention, composé uniquement des colorants et pigments naturels
- *Solution* colorante (Z) recomposée à partir du lyophilisat obtenu avec la composition (Y)

Une étoffe de laine mouton (lavée et vierge), lavée au shampoing neutre et vierge (sans coloration préalable) a été utilisé comme modèle des cheveux humains.

	Composé A	Support galénique	Kératine naturelle (TEST)	Couleur
Colorant 'X' (disponible sur le marché)*	Mélange des molécules synthétiques (dérivés du p- aminophénol, chlororesorcinol, amino-toluène,	Gel (15 ml) préparé in situ avec peroxyde d'oxygène (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Application sur fibre</li> <li>- Repos 30 min</li> <li>- Chauffé à 50°C</li> </ul>	Brun chocolaté avec des notes dorées ( <i>nommé blond foncé doré</i> )

	éthanolamine etc			
<b>Invention :</b> Colorants naturels <b>Y</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Henné (25 mg/ml)</li> <li>• Extrait de café (200 mg/mL)</li> <li>• Aminoacide (7mg) (pH acide)</li> </ul>	Eau distillé	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Application sur fibre</li> <li>- Chauffé à 50°C</li> <li>- Repos 30 min</li> </ul>	Brun chocolaté
<b>Invention :</b> Colorants instantané <b>Z</b>	Lyophilisat (100 mg) de B	lyophilisat dissous dans l'eau ( 4 mL)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Application sur fibre</li> <li>- Chauffé à 50°C</li> <li>- Repos 30 min</li> </ul>	Brun chocolaté

\* Colorants actifs : solution contenant mélange molécules synthétiques qui sont mélangé *in situ* avec le peroxyde d'oxygène lors de l'application

5

Les compositions en ingrédients actifs et adjuvants des produits de l'état de la technique et de ceux de l'invention sont très différentes.

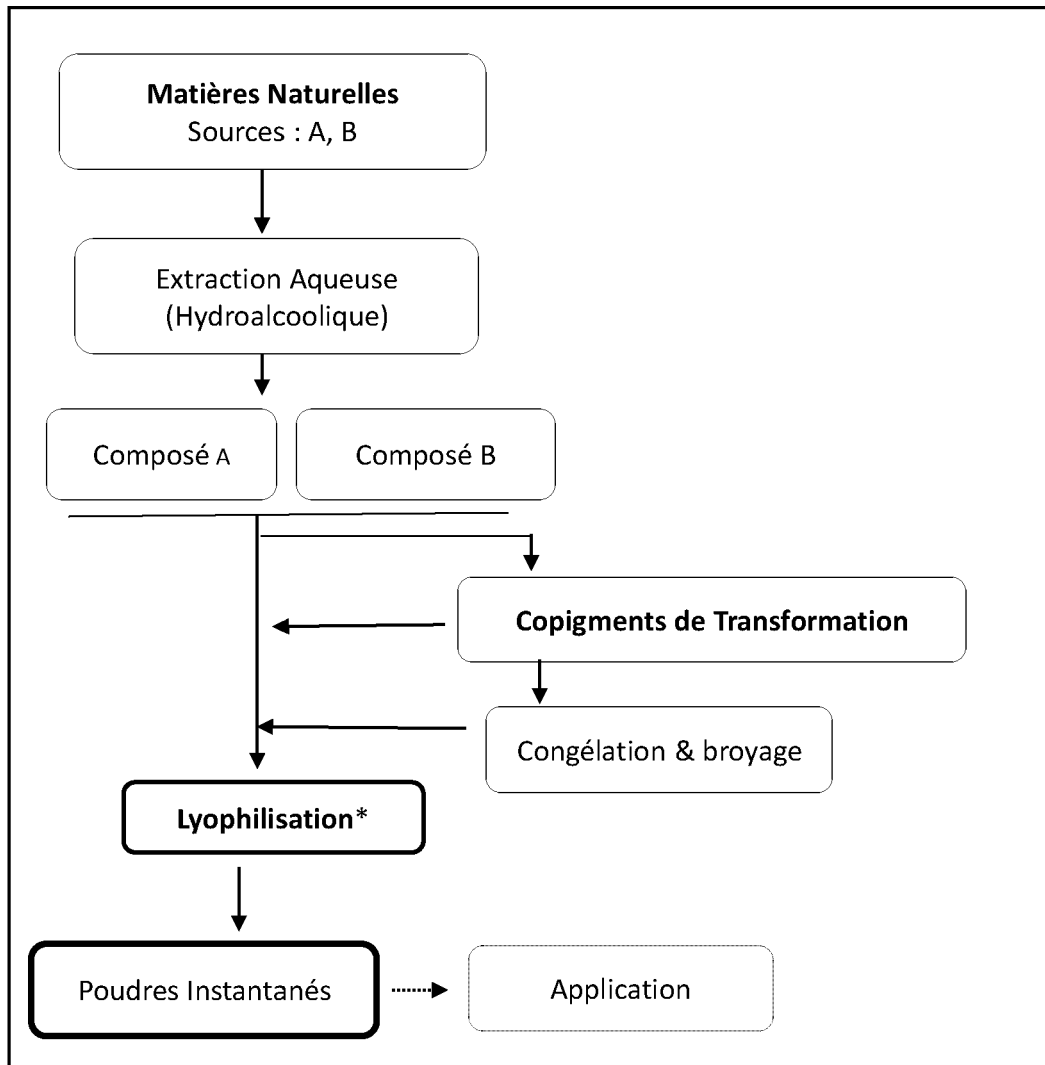
CARACTERISTIQUE	L'INVENTION	PRODUIT TEST
Origine des matières	100% d'origine naturelle	Synthétiques & actifs naturels
Oxydants	Aucun (copigments naturels)	Oxydant (révélateur des couleurs)
Chaleur	50°C	50°C
Temps de pause	30 min	30 min

10

**REVENDEICATIONS**

1. Procédé de préparation d'un produit colorant par réaction de copigmentation consistant à faire réagir au moins un composé A avec au moins un composé B, les composés A et B étant chimiquement compatibles entre eux, dans un milieu faiblement acide dont le pH est inférieur à 6, à une température comprise entre 40°C et 70°C, pendant une durée comprise entre 10 et 45 minutes, dans lequel :
  - le composé A est un colorant ou un copigment choisi parmi les naphthoquinones, les quinones, les anthraquinones, les indoles, les bis-indoles, les xanthonnes, les flavonoïdes, les pyranoanthocyanes, les commènes, les iridoïdes, les préridines, les isoquinolines, les phanoxaline, les phenazines, les polyènes, les caroténoïdes et les chalcones
  - le composé B est constitué d'au moins un copigment auxiliaire choisi parmi les tannins, les acides aliphatiques, les acides aromatiques, les acides phénoliques, et les composés azotés, notamment les autolysats de levures et d'au moins un composé soufré choisi parmi les dérivés soufrés de l'ail et les thio-aminoacides,et comprenant une étape de lyophilisation ou de séchage par atomisation des produits colorants de sorte à obtenir une poudre instantanée hydrosoluble.
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel ledit composé soufré est un thio-aminoacide.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 dans lequel la réaction est menée à une température comprise entre 45°C et 55°C, pendant une durée comprise entre 10 et 20 min, à un pH entre 4 et 5.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 comprenant en outre une étape préalable à la réaction de copigmentation, consistant à extraire ledit au moins un composé A à partir d'extraits de plantes.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 comprenant en outre une étape de congélation des produits colorants obtenus à l'issue de la réaction de copigmentation.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel les composés A et B sont exclusivement d'origine naturelle.

7. Produit colorant obtenu par un procédé de copigmentation tel que défini à l'une des revendications 1 à 6.
- 5 8. Produit colorant tel que défini à la revendication 7, ledit produit se trouvant sous forme liquide, congelée ou de poudre instantanée hydrosoluble.
9. Kit de coloration capillaire comprenant :
- des produits colorants tels que définis à l'une des revendications 7 ou 8 sous forme lyophilisée
  - un gel ou un beurre à usage cosmétique
  - 10 - des ustensiles pour mélanger les composants et appliquer le masque obtenu.
10. Utilisation d'un produit colorant selon l'une des revendications 7 ou 8 dans le domaine cosmétique pour la coloration capillaire et le tatouage de la peau, dans le domaine agroalimentaire, dans le domaine vétérinaire et dans le domaine de la teinture textile.
- 15



\*Eventuellement : séchage par atomisation

Figure 1

# RAPPORT DE RECHERCHE

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

## OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

---

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

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

## CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

---

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

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

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

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

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

## DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

---

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

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

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

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

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

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

EP 0 729 743 A1 (OREAL [FR]) 4 septembre 1996 (1996-09-04)

Vanessa: "FAQ: What is the fastest way to achieve henna colour?", , 23 octobre 2015 (2015-10-23),  
XP002778231, Extrait de l'Internet: URL:<http://naturalhairuganda.com/faq-faste-st-way-to-achieve-henna-colour/> [extrait le 2018-02-15]

US 5 908 650 A (LENOBLE ROD [US] ET AL) 1 juin 1999 (1999-06-01)

WO 2012/033536 A2 (KALAMAZOO HOLDINGS INC [US]; KEAN E GEORGE [US]; REILLY MARK [US]) 15 mars 2012 (2012-03-15)

FR 2 734 572 A1 (AGRONOMIQUE INST NAT RECH [FR]) 29 novembre 1996 (1996-11-29)

JP H02 99563 A (SANEI KAGAKU KOGYO KK) 11 avril 1990 (1990-04-11)

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

NEANT

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

NEANT