Brevet Nº 8 7 8 1

du 27 septembre 1990

Titre délivré 2 5 MAI 1992



Monsieur le Ministre de l'Économie et des Classes Moyennes Service de la Propriété Intellectuelle LUXEMBOURG

Brevet d'Invention 27.3.92 qi.18m. Demande d b

I. Requête	
Société Anonyme dite: L'OREAL, 14 rue Royale, F-75008 Paris, représentée par Monsieur Jean Waxweiler, 55 rue des Bruyères, L-1274 Howald, agissant en qualité de mandataire	
The second secon	
épose(nt) ce vingt-sept septembre mil neuf cent quatre-vingt-dix 15.00 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg:	(4)
la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant: Composition cosmétique comportant une dispersion de vesicules lipidiques ainsi que des pigments melaniques, et son utilisation	(5)
de l'invention en trois exemplaires:	
planches de dessin, en trois exemplaires; la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg, le 27.09.1990 la délégation de pouvoir, datée de Paris le 25.09.1990	:
le document d'ayant cause (autorisation): déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont): Jean-François GROLLIER, 16 Bis, boulevard Morland, F-75004 Paris	(6
revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de déposée(s) en (8) /	(7
(10) (11)	
au nom de (11) / élit(élisent) domicile pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg	(11
	(1) ionnée
sollicite(nt) la délivrance d'un prevet d'invention pour roojet destre de la monage	is. (1.
Le denosant/ manualanc.	
II. Procès-verbal de Dépôt La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des Classes Me	oyenne

à 15.00

Pr. le Ministre de l'Économie et des Classes Moyennes. p. d.

Le chef du service de la propriété intellectuelle.

Brevet Nº 8 7 8 du 27 septembre 1990 Titre délivré



Monsieur le Ministre de l'Économie et des Classes Moyennes Service de la Propriété Intellectuelle LUXEMBOURG

27.3.92 g.18m.

d'Invention PATAL 4

Demande de Brevet d'Invention	(1)
I. Requête	,
Société Anonyme dite: L'OREAL, 14 rue Royale, F-75008 Paris, représentée par Monsieur Jean Waxweiler, 55 rue de Bruyères, L-1274 Howald, agissant en qualité de mandatai	re
DL Cyclody	(3)
épose(nt) ce vingt-sept septembre mil neuf cent quatre-vingt-d 15.00 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg:	ix (4)
la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant: Composition cosmétique comportant une dispersion de vesicules lipidiques ainsi que des pigments melaniques, et son utilisation	(5)
la description en langue française de l'invention en trois exemplaires:	
planches de dessin, en trois exemplaires: la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg, le 27.09.1990	
la délégation de pouvoir. datée de Paris le 25.09.1990	
le document d'ayant cause (autorisation):	
léclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont):	(6
Jean-François GROLLIER, 16 Bis, boulevard Morland, F-75004 Paris	-
revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de	(7
déposée(s) en (8) /	
le (9) /	÷
sous le N° (10) /	
nu nom de (11) /	
élittélisent) domicile pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg	
TE dos Provières I-1274 Howald	(1:
colligita(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet decrit et represente dans les afficces susmit	entionnee
avec ajournement de cette délivrance à	11015. (1
Le déposant / mandataire:	(1
II. Procès-verbal de Dépôt	
La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des Classes	Moyenne
La susuite de la Propriété Intellettalité auxembourg, en date du: 27 09 1990	
Service de la Propriété Intelleur de l'économie et des Classes Montage de l'économie et des Classes de l'économie et de l'économie et des Classes de l'économie et de l'économie e	
A 68007	

101/

MEMOIRE DESCRIPTIF

DEPOSE A L'APPUI D'UNE DEMANDE

DE BREVET D'INVENTION

AU GRAND-DUCHE DE LUXEMBOURG

par:

Société Anonyme dite L'OREAL 14 rue Royale F-75008 Paris

pour: Composition cosmétique comportant une dispersion de vesicules lipidiques ainsi que des pigments melaniques, et son utilisation

COMPOSITION COSMETIQUE COMPORTANT UNE DISPERSION DE VESICULES LIPIDIOUES AINSI QUE DES PIGMENTS MELANIQUES, SON UTILISATION.

La présente invention est relative à une composition cosmétique à base de vésicules lipidiques, ladite composition renfermant des pigments mélaniques, ainsi qu'à son utilisation, notamment pour la protection des matières kératiniques, en particulier de la peau et des cheveux, contre les'radiations ultraviolettes, et pour la pigmentation de la peau et des cheveux afin notamment de les colorer d'une couleur proche de celle de la pigmentation naturelle.

Des compositions à base de vésicules lipidiques sont déjà connues, notamment dans le domaine précité. vésicules lipidiques, se présentant généralement sous la forme de dispersions aqueuses, sont caractérisées par une structure lamellaire de feuillets constitués d'au moins une bi-couche lipidique, et encapsulant une phase aqueuse pouvant comprendre des substances actives hydrosolubles, lesquelles sont ainsi protégées des conditions extérieures.

15

20

25

Les vésicules peuvent être obtenues à partir de lipides ioniques et/ou de lipides non-ioniques : le terme "vésicule" utilisé dans la présente demande englobe tous les cas.

La protection naturelle de la peau humaine contre les radiations ultraviolettes est fonction de la quantité de pigment mélanique présent dans les mélanocytes, et ce taux varie suivant les différents types de peau, claires à foncées. Ce rôle photoprotecteur de la mélanine 30 est bien connu. C'est ainsi que chez les individus présentant une peau de type I, II, III, qui ne produit pas la mélanine en quantité suffisante, l'exposition prolongée au soleil peut entraîner un vieillissement prématuré de la peau et des cancers cutanés.

35 Pour pallier l'insuffisance de ce pigment dans l'épiderme, on a déjà proposé d'appliquer de la mélanine sur la peau. Cependant, l'application topique de la

mélanine pose des problèmes au niveau de sa mise en oeuvre dans les compositions, en raison d'une mise en dispersion et d'une compatibilité difficiles dans les supports utilisés en cosmétique. La complexité de ces problèmes limite donc son utilisation.

Par ailleurs, toujours pour pallier l'insuffisance de ce pigment dans l'épiderme, on a également proposé, conformément aux demandes de brevets français FR-A-2 623 716 et FR-A-2 624 374, d^{i_1} utiliser dans les compositions bronzantes ou solaires, des précurseurs de mélanine, tels que la 10 L-tyrosine ou des dérivés hydrosolubles de la L-tyrosine, qui, en franchissant la barrière cutanée, sont transformés en L-tyrosine métabolisable et conduisent à la formation de mélanine dans la peau humaine. Les demandes de brevet précitées proposent ainsi des compositions à base de phases 15 lamellaires lipidiques hydratées ou de liposomes contenant de la tyrosine ou un dérivé de tyrosine. L'efficacité de telles compositions est néanmoins limitée en raison de l'utilisation d'un précurseur de pigment mélanique.

Selon l'invention, on a maintenant découvert d'une façon surprenante qu'une composition à base de vésicules de lipides amphiphiles ioniques et/ou non-ioniques, contenant au moins un pigment mélanique déjà formé, permettait de remédier aux problèmes rencontrés jusqu'ici en constituant une composition cosmétique avantageuse sous plusieurs aspects:

- elle permet l'obtention d'une dispersion très homogène du pigment mélanique qui peut ainsi être réparti uniformément sur la peau ou les cheveux;
- o elle augmente la durée de la protection des matières kératiniques contre les effets nocifs des radiations ultraviolettes et permet de potentialiser l'effet protecteur;
- elle favorise le bronzage de la peau et lui communique une couleur uniforme et un meilleur aspect;
 - elle colore les cheveux gris ; et

elle engendre un stockage amélioré du pigment mélanique dans la couche cornée.

La présente invention a donc pour objet une composition cosmétique comportant, en dispersion aqueuse, 5 des vésicules lipidiques à structure lamellaire encapsulant une phase aqueuse, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un pigment mélanique, ayant une dimension de particule comprise entre environ 500 nm et 50.000 nm, en mélange avec les vésicules dans la phase continue de la dispersion et/ou en association avec les feuillets lipidiques des vésicules.

_____ Le (ou les) pigment(s) mélanique(s) peuvent être obtenus (A) par oxydation d'au moins un composé indolique, (B) par polymérisation oxydante ou enzymatique de précurseurs mélaniques, ou (C) par extraction de la

Les pigments mélaniques peuvent, en premier lieu, être obtenus par oxydation d'au moins un composé indolique choisi notamment parmi ceux répondant à la formule (I):

mélanine à partir de substances en contenant.

dans laquelle :

10

- R¹ et R³ représentent, indépendamment l'un de l'autre, hydrogène ou alkyle en C_1-C_4 ;
- R^2 représente hydrogène, alkyle en $C_1 C_4$, carboxyle ou 35 (alcoxy en C_1-C_4)-carbonyle;

- R^4 et R^7 représentent, indépendamment l'un de l'autre, hydrogène, hydroxy, alkyle en C_1-C_4 , amino, alcoxy en C_1-C_4 , (acyl en C_2-C_4)-oxy, (acyl en C_2-C_4)-amino;
- R^5 représente hydrogène, hydroxy, alcoxy en C_1 - C_4 , alkyle en C_1 - C_4 , halogène, amino, (acyl en C_2 - C_{14}) oxy, (acyl en C_2 - C_4) -amino, triméthylsilyloxy;

5

- R^6 représente hydrogène, hydroxy, alcoxy en C_1 - C_4 , amino, (acyl en C_2 - C_4)-oxy, (acyl en C_2 - C_4)-amino, triméthylsilyloxy, (hydroxyalkyl en C_2 - C_4)-amino;
- R⁵ et R⁶ pouvant également former, conjointement avec les atomes de carbone auxquels ils sont rattachés, un cycle méthylènedioxy éventuellement substitué par un groupement alkyle en C₁-C₄ ou alcoxy en C₁-C₄, ou bien un cycle carbonyldioxy : "
- au moins l'un des radicaux R⁴ à R⁷ représente un groupement OZ ou NHR⁰ avec au plus un des radicaux R⁴ à R⁷ représentant NHR⁰; et au plus deux des radicaux R⁴ à R⁷ représentent OZ et, dans le cas où Z représente hydrogène, les deux OH sont dans les
- positions 5 et 6 ; et au moins l'un des radicaux R^4 à R^7 représente hydrogène, et dans le cas où un seul de ces radicaux représente hydrogène, un seul radical parmi R^4 à R^7 représente alors NHR 0 ou OZ, les autres radicaux représentant alkyle en C_1 - C_4 ;
- 25 le R^0 du groupement NHR 0 désignant hydrogène, acyle en C_2 - C_4 , hydroxyalkyle en C_2 - C_4 , et le Z du groupement OZ désignant hydrogène, acyle en C_2 - C_{14} , alkyle en C_1 - C_4 , ou triméthylsilyle,

et leurs sels de métaux alcalins, alcalino-terreux, 30 d'ammonium ou d'amines.

Ces composés indoliques sont choisis, de préférence, parmi le 4-hydroxyindole, le 5-hydroxyindole, le 6-hydroxyindole, le 7-hydroxyindole, le 4-hydroxy 5-méthoxyindole, le 4-hydroxy 5-éthoxyindole, le 2-carboxyl 5-hydroxyindole, le 5-hydroxy 6-méthoxyindole, le 6-hydroxy 7-méthoxyindole, le 5-méthoxy 6-hydroxyindole, le 5,6-dihydroxyindole, le N-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le

2-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 3-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 2,3-diméthyl 5,6-dihydroxyindole, le 2-carboxyl 5,6-dihydroxyindole, le 4-hydroxy 5-méthyl indole, le 2-carboxyl 6-hydroxyindole, le 6-hydroxy N-méthylindole, le 5 2-éthoxycarbonyl 5,6-dihydroxyindole, le 4-hydroxy 7-méthoxy 2,3-diméthylindole, le 4-hydroxy 5-éthoxy N-méthylindole, le 6-hydroxy 5-méthoxy 2-méthylindole, le 6-hydroxy 5-méthoxy 2,3-diméthylindole, le 6-hydroxy 2-éthoxycarbonylindòle, le 7-hydroxy 3-méthylindole, le 10 5-hydroxy 6-méthoxy 2,3-diméthylindole, le 5-hydroxy 3-méthylindole, le 5-acétoxy 6-hydroxyindole, le 5-hydroxy 2-éthoxycarbonylindole, le 6-hydroxy 2-carboxyl 5-méthylindole, le 6-hydroxy 2-éthoxycarbonyl 5-méthoxyindole, le $6-N-\beta$ -hydroxyéthylaminoindole, le 4-aminoindole, le 15 5-aminoindole, le 6-aminoindole, le 7-aminoindole, le N-méthyl 6β -hydroxyéthylaminoindole, le 6-amino 2,3-diméthylindole, le 6-amino 2,3,4,5-tétraméthylindole, le 6-amino 2,3,4-triméthylindole, le 6-amino 2,3,5-triméthylindole, le 6-amino 2,3,6-triméthylindole, le 20 5,6-diacétoxyindole, le 5-méthoxy 6-acétoxyindole, le 5.6-diméthoxyindole, le 5,6-méthylènedioxyindole, le 5,6triméthylsilyloxyindole, l'ester phosphorique du 5,6-dihydroxyindole et le 5,6 dibenzyloxyindole, et les sels d'addition de ces composés.

Le 5,6-dihydroxyindole et le 6-hydroxyindole sont particulièrement préférés.

30

35

L'oxydation du composé indolique de formule (I) peut s'effectuer en milieu aqueux ou eau-solvant(s), à l'air, en présence ou non d'un agent alcalin et/ou d'un catalyseur métallique d'oxydation tel, par exemple l'ion cuivrique.

Le milieu réactionnel est, de préférence, constitué par de l'eau et peut, le cas échéant, être constitué par un mélange d'eau et d'au moins un solvant choisi de telle façon qu'il solubilisera rapidement le composé indolique de formule (I). Parmi ces solvants, on peut citer, à titre d'exemples, les alcools inférieurs en

C₁-C₄, tels que l'alcool éthylique, l'alcool propylique ou isopropylique, l'alcool tert.-butylique, les alkylène-glycols, tels que l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, les alkyléthers d'alkylèneglycols, tels que les éthers mono-méthylique, monoéthylique et monobutylique de l'éthylène-glycol, les monométhyléthers du propylèneglycol et du dipropylèneglycol, et le lactate de méthyle.

L'oxydation peut également s'effectuer en mettant en oeuvre lè peroxyde d'hydrogène en présence d'un agent alcalin, tel que, de préférence, l'ammoniaque, ou en présence d'un ion iodure, l'iodure étant, de préférence, l'iodure d'un métal alcalin, alcalino-terreux ou d'ammonium.

On peut également procéder à l'oxydation en

15 utilisant l'acide periodique et ses sels hydrosolubles et
dérivés, les permanganates et bichromates, tels que de
sodium ou de potassium, l'hypochlorite de sodium, le
ferricyanure de potassium, le persulfate d'ammonium,
l'oxyde d'argent, l'oxyde de plomb, le chlorure ferrique,

20 le nitrite de sodium, les sels de terres rares dont,
notamment, le cérium, et des oxydants organiques choisis
parmi les ortho- et parabenzoquinones, les ortho- et
parabenzoquinones mono- ou diimines, les 1,2- et
1,4-naphtoquinones, les 1,2- et 1,4-naphtoquinones mono- ou
25 diimines telles que définies dans la demande EP-A-O 376 776.
Le sel d'acide périodique préféré est le periodate de sodium.

Il est possible d'activer les agents oxydants par un modificateur de pH.

On peut également envisager une oxydation an enzymatique.

Le produit insoluble est isolé par filtration, centrifugation, lyophilisation ou atomisation; il est ensuite broyé ou micronisé pour atteindre la granulométrie désirée.

- (B) Les pigments mélaniques selon l'invention peuvent également provenir de la polymérisation oxydante ou enzymatique de précurseurs mélaniques, tels que la L-tyrosine, la L-dopa, le catéchol et leurs dérivés.
- 5 (C) Les pigments mélaniques selon l'invention peuvent enfin provenir de l'extraction de la mélanine de substances telles que les cheveux humains, l'encre de céphalopodes (seiches, poulpes), encore connue sous le nom de sépiomélanine, auquel cas le pigment est broyé et purifié avant son utilisation.

Conformément à une mise en oeuvre particulière de l'invention, le (ou les) pigment(s) mélanique(s) est (ou sont) associé(s) à au moins une charge particulaire pour constituer un pigment mélanique composite. Dans ce cas, le (ou les) pigment(s) mélanique(s) peut (ou peuvent) résulter de l'oxydation d'au moins un composé indolique de la formule (I), telle que définie ci-dessus, en mélange avec la charge, dans un milieu essentiellement non-solvant de ladite charge, à une température pouvant aller de la température ambiante jusqu'à environ 100°C, ou encore de la polymérisation oxydante de précurseurs mélaniques sur la charge.

Les conditions générales de l'oxydation des composés indoliques de formule (I) sont les mêmes que 25 celles mentionnées ci-dessus.

Selon un premier mode de réalisation, la charge particulaire est une charge minérale inerte de granulométrie inférieure à 20 000 nm, notamment inférieure à 10 000 nm et voisine de 5 000 nm, constituée avantageusement de particules de carbonate de 30 calcium, de silice ou d'oxyde de titane. De tels pigments mélaniques composites, déposés sur charge minérale, sont décrits, ainsi que leur préparation, dans la demande de brevet français FR-A-2 618 069.

Selon un deuxième mode de réalisation de la 35 présente invention, la charge particulaire est une charge

polymérique inerte, de granulométrie inférieure à 100 000 nm, notamment de 10 à 50 000 nm, choisie avantageusement parmi les polymères naturels ou synthétiques, organiques ou inorganiques, à réseau réticulé, cristallin ou amorphe, ayant un poids moléculaire compris entre 5000 et 5 000 000. Des pigments mélaniques composites sur charge polymérique ainsi que leur préparation sont décrits dans la demande de brevet luxembourgeois LU-A-87 429.

Les polymères organiques ou synthétiques sont,

10 en particulier, choisis parmi les polymères dérivés de la
kératine, de la chitine ou de la cellulose, ou parmi les
polyamides ou des homo- ou copolymères résultant de la
polymérisation de monomères mono- ou polyéthyléniques,
aliphatiques ou aromatiques, à réseau réticulé, cristallin

15 ou amorphe.

Les polymères dérivés de la kératine sont choisis parmi les kératines animales ou humaines. D'autres polymères dérivés de la kératine utilisables sont des kératines modifiées chimiquement, ayant un poids moléculaire compris entre 10 000 et 250 000 et, la kératine partiellement hydrolysée particulier, un kératine), ayant (ou hydrolysat de 50 000 et 200 000 ; cet moléculaire compris entre hydrolysat est, de préférence, obtenu par hydrolyse alcaline modérée ; des produits de ce type sont, par exemple, vendus sous la dénomination de "KERASOL" Société "CRODA". D'autres kératines modifiées sont les kératines sulfoniques d'un poids moléculaire compris entre 10 000 et 100 000, obtenues par oxydation de tout ou partie des liaisons disulfure des groupements cystine de la kératine en groupements acide cystéique. On peut également mentionner, dérivé kératinique, la fibroîne de soie.

20

25

30

35

Les polymères dérivés de la chitine comprennent d'abord la chitine, qui est un polymère naturel, et le dérivé désacétylé de la chitine connue sous la dénomination de chitosane, obtenu par saponification des groupements acétyle de la chitine. Le chitosane, tel que proposé dans le commerce, est partiellement acétylé et contient 70 à 90 % en poids de chitosane. On peut également l'utiliser sous la forme de sels insolubles, tels que les sulfates et phosphates. produits de ce type sont vendus, par exemple, sous la dénomination de "KYTEX" par la Société "HERCULES".

Les polymères cellulosiques sont choisis plus particulièrement parmi les celluloses microcristallines, telles que les produits vendus dénomination d'"AVICEL" par la société "FMC CORPORA-TION".

10

15

20

3

35

Parmi les polymères synthétiques, citer le polyéthylène, particulièrement polypropylène, le polystyrène, le poly(méthacrylate de méthyle) vendus sous les dénominations "MICROPEARL M" par la Société "SEPPIC", et "MICROPEARL M100" poly(méthacrylate de méthyle) réticulé, tel que le produit vendu sous la dénomination de "MICROPEARL M 305" par la Société "SEPPIC". D'autres polymères sont, en particulier, choisis parmi la poly- 3 -alanine réticulée, telle que décrite dans le brevet français 2 530 250, ou encore présentée avantageusement sous forme de microsphères présentant une très 25 % en poids ayant dispersité de taille, 85 granulométrie comprise entre 28.000 et 46.000 nm, et dont le taux de réticulation est compris entre 1 et 15 % et de préférence, entre 1 et 8 %.

On peut également utiliser, à titre de polymères, des produits connus sous la dénomination de microéponges, tels que des polymères réticulés de styrène/divinylbenzène ou de méthacrylate de méthyle/ diméthacrylate d'éthylène-glýcol ou de stéarate de vinyle/divinylbenzène, tels que décrits dans les brevets WO-88/01164 et US-A-4 690 825. De tels polymères sont essentiellement constitués par des billes de polymères réticulés comprenant un réseau interne de pores, capable de retenir le pigment mélanique. D'autres polymères de ce type sont des microsphères creuses d'un copolymère de chlorure de vinylidène et d'acrylonitrile, vendues sous la dénomination d'"EXPANCEL" par la Société "KEMA NORD"; ou encore des microsphères poreuses de polyamide 12, de polyamide 6 ou de copolyamide 6/12, vendues sous la dénomination d'"ORGASOL" par la Société "ATOCHEM"; ces microsphères ont, de préférence, une granulométrie comprise entre 10 000 et 50 000 nm.

On peut utiliser également des poudres de silicone qui sont des gommes, des résines et, plus particulièrement, des élastomères d'organopolysiloxane.

10

15

20

25

Selon un troisième mode de réalisation, la charge particulaire est une charge constituée par des particules à structure lamellaire, organiques ou minérales, ayant une dimension inférieure à 50 000 nm.

Les particules de structure lamellaire, constituées de feuillets pour lesquels le rapport entre la plus grande dimension et l'épaisseur est notamment compris entre 2 et 100, sont choisies en particulier parmi les produits suivants : la L-lauroyllysine, telle que le produit vendu sous la dénomination d'"AMIHOPE L.L." par la Société "AJINOMOTO" ; les microparticules de céramique éventuellement recouvertes de poudre de zirconium, telles que les produits vendus sous les appellations de "TORAYCERAM ZP 550" et "ZP 4000" par la Société "TORAY"; le dioxyde de titane lamellaire, tel que les produits vendus sous les dénominations de "LUXELEN SILK D" et "LUXELEN SS" par la Société "SUMITOMO", le talc lamellaire, le nitrure de bore, tel que les produits vendus respectivement sous les dénominations "Nitrure de bore SF" ou "SHP" par les Sociétés "WACKER" et "KAWASAKI" ; le mica lamellaire, tel que le produit vendu sous la dénomination de "MICA CONCORD 1000" par la Société "SCIAMA" ; l'oxychlorure de bismuth, tel que le produit vendu sous la dénomination de "PEARL GLO" par la Société "MALLINCKRODT". La dimension des particules de structure lamellaire utilisées conformément à l'invention, est, de préférence, inférieure à 50 000 nm et, en particulier, inférieure à 25 000 nm; leur dimension est généralement supérieure à 500 nm; elle est comprise, en particulier, entre 1 000 et 20 000 nm. Ces particules ont une épaisseur généralement supérieure à 10 nm. Ces particules lamellaires peuvent se présenter sous forme d'une structure stratifiée. Des détails et compléments

d'une structure stratifiée. Des détails et compléments concernant la structure et la préparation de ces pigments mélaniques sur charges lamellaires sont décrits dans la demande de brevet FR 90-090 053 déposée le 16 juillet 1990 au nom de la Société déposante.

Les vésicules des compositions conformes à l'invention sont préparées à partir d'une phase lipidique comprenant au moins un lipide amphiphile ionique et/ou non-ionique associé éventuellement à au moins un additif stabilisant, lesdites vésicules contenant une phase aqueuse encapsulée, laquelle peut contenir des produits cosmétiquement actifs tels que des agents hydratants ou des agents apaisants.

Parmi les lipides non-ioniques utilisables, on peut citer

(1) les éthers de polyglycérol, linéaires ou ramifiés, de formule :

$$R^{10}O - \{C_3H_5(OH)O - \}_{\overline{h}}H$$

25

20

dans laquelle :

30

- \overline{n} est une valeur statistique moyenne comprise entre 2 et 6 ;
- R¹⁰ représente :
 - (a) une chaîne aliphatique, linéaire ou ramifiée, contenant de 12 à 18 atomes de carbone;

(b) un reste $R^{11}CO$, où R^{11} est un radical aliphatique, linéaire ou ramifié, en $C_{11}-C_{17}$;

(c) un reste $R^{12}-[-OC_2H_3(R^{13})-]-$, où :

 R^{12} peut prendre la signification (a) ou (b) donnée pour R^{10} ;

OC₂H₃(R¹³) - est représenté par les structures suivantes, prises en

' mélange ou séparément :

où R^{13} prend la signification (a) donnée pour R^{10} ;

- 15 (2) les alcools gras polyoxyéthylénés ;
 - (3) les esters de polyols éventuellement polyoxyéthylénés ;
 - (4) les cérébrosides ; et

5

10

(5) le stéarate de polyglycérol oxyéthyléné.

Parmi les lipides amphiphiles ioniques utilisables, on peut citer :

- les phosphoaminolipides ;
- les glycolipides ;
- les phospholipides naturels, tels que la lécithine
 d'oeuf ou de soja, la sphingomyéline, la phosphatidylsérine, la dipalmitoylphosphatidylcholine et les lécithines hydrogénées.

L'additif stabilisant est destiné, de façon connue, à modifier la perméabilité et/ou la charge superficielle des vésicules. Il est, de préférence, choisi dans le groupe formé par les stérols et les stabilisants anioniques. Le stérol est avantageusement le cholestérol. Le stabilisant anionique est avantageusement choisi, d'une part, parmi les sels monosodiques ou disodiques d'(acyl en C₁₄-C₂₂)-glutamates, tel que le sel monosodique de l'acide N-stéaroylglutamique, les sels disodiques avec des radicaux acyles du coprah et du suif ou encore les radicaux cocoyle

et stéaroyle, et, d'autre part, parmi les esters phosphoriques d'alcools gras en C_{12} - C_{22} . De façon connue, on peut ajouter au(x) lipide(s) amphipile(s) à la fois un stérol et un stabilisant anionique.

Les vésicules ont avantageusement un diamètre moyen compris entre 10 et 1000 nm.

5

30

La phase lipidique des vésicules, constituée par les lipides et, le cas échéant le (ou les) stabilisant(s) associé(s) à ceux-ci, représente avantageusement de 0,1 à 10 lé et, de préférence, de 0,1 à 10 du poids total de la composition; le(s) lipide(s) amphiphile(s) ionique(s) et/ou non-ionique(s) représente(nt) avantageusement de 0,1 à 16 et, de préférence, de 0,1 à 10 du poids total de la composition; et l'additif stabilisant représente avantageusement moins de 10 du poids total de la composition.

Selon l'invention, le pigment mélanique peut être introduit dans la phase lipidique avant la formation des vésicules, c'est-à-dire dans le lipide ou la phase lipidique fondue aux environs de 100°C. Il peut également être dispersé dans une huile, telle que l'huile de vaseline, pour être ensuite incorporé aux vésicules.

Dans les compositions selon l'invention, le (ou les) pigment(s) mélanique(s), éventuellement sur charge, est (ou sont) présent(s) dans des proportions comprises notamment entre 0,01 à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Les vésicules sont présentes dans des proportions comprises entre 0,5 et 15 % en poids par rapport au poids total de la composition.

La composition selon l'invention peut se présenter sous forme de dispersion plus ou moins épaisse, de gel, de crème et de lait.

La composition selon l'invention peut également renfermer, outre le (ou les) pigment(s) mélanique(s) et les vésicules, des additifs cosmétiquement acceptables tels que la dihydroxyacétone, des précurseurs de mélanine tels que la tyrosine; des silicones, notamment des gommes de

silicone et des mélanges formés à partir d'un polydiméthylsiloxane hydroxylé en bout de chaîne (dénommé diméthiconol selon la nomenclature du dictionnaire CTFA) et d'un polydiméthylsiloxane cyclique (dénommé cyclométhicone selon $_{5}$ la nomenclature du dictionnaire CTFA), tel que le produit vendu sous la dénomination de "Q2-1401" par la Société "DOW CORNING" ; des agents épaississants, tels que les acides polyacryliques réticulés notamment ceux vendus sous les dénominations commerciales de "CARBOPOL" (par exemple 934 10 et 940) par la Société "GOODRICH", des dérivés cellulosiques, tels que plus particulièrement une hydroxyéthylcellulose comme celle vendue sous la dénomination de "NATROSOL PLUS GRADE 330 CS" par la Société "AQUALON", une gomme de xanthane, la bentonite, une émulsion de copolymère 15 acrylate d'ammonium/acrylamide réticulé, vendue sous la dénomination de "PAS 5161" par la Société "HOECHST" ; et des adjuvants tels que des huiles minérales, végétales, des esters d'acide gras, des alcools gras, des filtres ultraviolets, des pigments minéraux, tels que le dioxyde de 20 titane et l'oxyde ferrique, des conservateurs, des parfums, des agents alcalinisants, des agents acidifiants, des agents stabilisants ou des colorants.

Enfin, l'invention porte sur l'utilisation de la composition telle que définie ci-dessus pour la protection de la peau ou des cheveux contre les radiations ultraviolettes et pour la pigmentation de la peau ou des cheveux.

Pour mieux faire comprendre l'objet de l'invention, on va en décrire maintenant, à titre 30 d'exemples purement illustratifs et non-limitatifs, plusieurs modes de mise en oeuvre.

EXEMPLE 1 : Crème solaire

Première étape : Préparation d'une dispersion aqueuse

de vésicules

On utilise une phase lipidique formulée comme 5 suit :

- Lipide amphiphile non-ionique de formule :

$$C_{16}H_{33}O - \{-C_3H_5 \text{ (OH) O} - \}_{\overline{h}}H$$

dans laquelle :

10

 -C₃H₅(OH)O- est représenté par les structures suivantes, prises en mélange ou séparément :

"

On fond, en agitant doucement à une température de 100°C-110°C, le mélange ayant la formulation ci-dessus, et, dans le mélange fondu, on introduit progressivement 16 g d'eau portée à 95°C, sous agitation lente, après quoi on agite vivement dans une turbine munie de pales, jusqu'à l'obtention d'une masse gélifiée blanc cassé.

On ajoute alors 2 g de glycérine et 16,9 g d'eau 25 à 90-95°C. On maintient la température et l'agitation pendant 10 minutes.

Quand la température atteint 25°C, on affine le mélange par un passage dans un homogénéiseur haute pression à 500 bars de type "RANNIE" ou "GAULIN".

On introduit ensuite 2 g d'eau renfermant un conservateur, puis on affine de nouveau à l'homogénéiseur haute pression.

Les vésicules ont un diamètre moyen de l'ordre de 300 nm.

Deuxième étape : Préparation de la crème

		A la dispersion aqueuse de vésicules obtenue
10		à la première étape, on ajoute les ingrédients
		suivants:
		Huile minérale 15 g
	-	p-Méthoxycinnamate de 2-éthylhexyle commercialisé sous la dénomination de "PARSOL MCX" par la Société "GIVAUDAN" 5 g
15	-	Pigment mélanique obtenu par polymérisation oxydante du 5,6-dihydroxyindole en présence d'eau oxygénée en milieu ammoniacal 0,1 g
	-	Oxyde de fer jaune 0,04 g
	_	Oxyde de fer rouge 0,05 g
20	_	Oxyde de titane (anatase) 3 g
	-	Acide polyacrylique réticulé (PM 4 000 000) commercialisé sous la dénomination de "CARBOPOL 940" par la Société "GOODRICH" (agent épaississant)
		(asymmetry)
	-	
25	-	Eau 30 g
	-	Parfum, conservateurs qs

On introduit, dans la dispersion aqueuse de vésicules obtenue à la première étape, à 35°C, l'huile

minérale, le p-méthoxycinnamate de 2-éthylhexyle et du parfum, et on agite en turbine. On affine dans un homogénéiseur haute pression à 500 bars. On additionne ensuite le pigment mélanique, puis on effectue un passage du mélange obtenu dans un broyeur de type "FRYMA" ou

"DYNOMILL". On ajoute ensuite les oxydes métalliques et on effectue un nouveau passage au broyeur. On épaissit en dernier lieu le mélange dans une turbine à pales, en lui

ajoutant un gel aqueux bien homogène constitué par l'agent épaississant dissous avec la triéthanolamine dans l'eau renfermant les conservateurs et le parfum.

La composition ainsi obtenue est mise en oeuvre par application topique à raison de 2 mg/cm² sur une zone de peau en une seule application. La zone de peau traitée est soumise à une irradiation ultraviolette (lampe OSRAM ULTRAVITALUX) pendant 10 minutes à raison de 1 m W/cm². On constate que, une heure après l'irradiation, aucun érythème n'est visible sur la zone de peau testée alors que la même irradiation sur une autre zone de peau du même sujet conduit à un érythème en l'absence de tout traitement préalable.

EXEMPLE 2 : Crème autobronzante

15 Première étape : Préparation d'une dispersion aqueuse de vésicules

On utilise une phase lipidique formulée comme suit :

- Lipide amphiphile non-ionique de formule :

20
$$C_{16}H_{33}O - (-C_3H_5)OH)O - (OH)O - ($$

dans laquelle :

-C₃H₅(OH)O- est représenté par les structures suivantes, prises en mélange ou séparément :

- Sel monosodique du glutamate de formule :

HOOC-CH₂-CH₂-CH-COONa | NH-COR

dans laquelle R est un mélange de radicaux alcényle et/ou alkyle en C₁₃-C₂₁ dérivé des acides gras du suif, commercialisé sous la dénomination de "ACYLGLUTAMATE HS 11" pas la Société "AJINOMOTO"

..... 0,4 g

On fond, en agitant doucement à une température de 100°C-110°C, le mélange ayant la formulation ci-dessus, et, dans le mélange fondu, on introduit progressivement 15 g d'eau portée à 95°C, sous agitation lente, après quoi on agite vivement dans une turbine munie de pales, jusqu'à l'obtention d'une masse gélifiée blanc cassé.

On ajoute alors 5 g de glycérine et 13 g d'eau à 90-95°C. On maintient la température et l'agitation pendant 10 minutes.

Puis on abaisse la température à 60°C et on 20 introduit 5 g de dihydroxyacétone en solution dans 3,8 g d'eau.

On affine le mélange obtenu par un passage dans un homogénéiseur haute pression à 500 bars de type "RANNIE" ou "GAULIN".

A 40°C, on introduit 0,8 g d'eau renfermant un conservateur, puis on affine de nouveau à l'homogénéiseur haute pression.

Les vésicules ont un diamètre moyen de l'ordre de 300 nm.

Deuxième étape : Préparation de la crème

	A la dispersion aqueuse de vésicules obtenue
	à la première étape, on ajoute les ingrédients
	suivants :
5	- Huile minérale 12 g
	 Pigment mélanique obtenu par polymérisation oxydante du 5,6-dihydroxyindole en présence d'eau oxygénée en milieu ammoniacal 0,1 g
10	- Oxyde de fer jaune 0,15 g
	- Oxyde de fer rouge 0,1 g
	- Oxyde de titane (anatase) 2,2 g
15	 Hydroxyéthylcellulose commercialisée sous la dénomination de "NATROSOL PLUS GRADE 330 CS" par la Société "AQUALON" (agent épaississant)
	- Eau 30 g
	- Parfums, conservateur qs
20	On introduit, dans la dispersion aqueuse de vésicules obtenue à la première étape, à 35°C, l'huile minérale et du parfum, et on agite en turbine. On affine
	dans un homogénéiseur haute pression à 500 bars. On additionne ensuite le pigment mélanique ; puis on effectue un passage du mélange obtenu dans un broyeur de type
25	"FRYMA" ou "DYNOMILL". On ajoute ensuite les oxydes
	métalliques et on effectue un nouveau passage au broyeur.
	On épaissit en dernier lieu le mélange dans une turbine à
	pales, en lui ajoutant un gel aqueux bien homogène
	constitué par l'agent épaississant dissous dans l'eau
30	renfermant un conservateur et du parfum.
	La composition ainsi obtenue est mise en oeuvre
	par application topique à raison de 2 mg/cm² sur une zone
	de peau en une seule application. Après quelques heures,
	la peau se colore en une couleur voisine de celle du
35	bronzage naturel.

EXEMPLE 3: Lait solaire

On prépare une composition ayant la formulation 5 suivante :

Lipide amphiphile non-ionique de formule :

10

20

dans laquelle :

 -C₃H₅(OH)O- est constitué par un mélange des radicaux :

 -OC₂H₃(R') - est constitué par un mélange des radicaux :

. \overline{n} est une valeur statistique moyenne égale à 6 . R' est un mélange des radicaux $C_{14}H_{29}$ et $C_{16}H_{33}$

5	-	Pigment mélanique obtenu par polymérisation oxydante du 5,6-dihydroxyindole en présence d'eau oxygénée en milieu ammoniacal, sur du nitrure de bore commercialisé sous la dénomination de "SH P2" par la Société "KAWASAKI"	0,5 g
10	-	Mélange d'un polydiméthylsiloxane hydroxylé en bout de chaîne et d'octaméthylcyclo- tétrasiloxane (13:87 en poids), commercialisé sous la dénomination de "Q2-1401" par la Société "DOW CORNING"	3,4 g
	-	Silicones volatiles	1,6 g
	-	2-Ethylhexyl monococoate	3 g
15	- ;	Acide polyacrylique réticulé (PM 4 000 000) commercialisé sous la dénomination de "CARBOPOL 940" par la Société "GOODRICH"	0,35 g
	-	Triéthanolamine	0,33 g
	-	Eau	76 g
	-	Conservateurs, parfum	q s

11

On fond, en agitant doucement à une température de 85°C, un mélange du lipide non-ionique et du dimyristylphosphate. Dans le mélange fondu, on introduit progressivement 4 g d'eau portée à 85°C, sous agitation lente, après quoi on agite vivement dans une turbine munie de pales, jusqu'à l'obtention d'une masse gélifiée blanc cassé.

On ajoute alors sous agitation rapide la glycérine et 42 g d'eau à 60°C. On maintient la température et l'agitation pendant 10 minutes. Puis on 30 ajoute l'huile de vaseline préalablement chauffée à 60°C.

Quand la température atteint 25°C, on affine le mélange par deux passages dans un homogénéiseur haute pression à 500 bars de type "RANNIE" ou "GAULIN".

On additionne ensuite le pigment mélanique sur nitrure de bore, puis on agite pendant 5 minutes. On ajoute alors le mélange des polysiloxanes, les silicones volatiles et le 2-éthylhexyl monococoate. On agite ensuite pendant 10 minutes.

On épaissit en dernier lieu le mélange dans une turbine à pales, en lui ajoutant un gel aqueux bien homogène constitué par l'agent épaississant dissous avec la triéthanolamine dans 30 g d'eau renfermant des conservateurs et du parfum.

La composition ainsi obtenue est mise en oeuvre comme dans l'exemple 1. On observe les mêmes résultats.

EXEMPLE 4 : Crème après-soleil

On prépare une composition selon la formulation suivante :

Lipide non-ionique de formule :

15 $C_{16}H_{33}O-\{-C_3H_5(OH)O-\}_{\overline{n}}-H$

dans laquelle :

20

 -C₃H₅(OH)O- est représenté par les structures suivantes, prises en mélange ou séparément :

11

25 n est une valeur statistique moyenne égale à 3 3,8 g Cholestérol 3,8 g 0,4 g Dicétylphosphate 30 2 g Glycérine Huile de vaseline 15 g Pigment mélanique obtenu par polymérisation oxydante du 5,6-dihydroxyindole en présence d'eau oxygénée en milieu ammoniacal, sur de l'oxychlorure de bismuth commercialisé sous la dénomination de "PEARL GLO UVR 1086" 35 par la Société "MALLINCKRODT" 0,5 g

	-	Dérivé terpénique (bisabolol) commercialisé sous la dénomination de "DRAGOSANTOL" par la Société "DRAGOCO"	
5	-	Acide polyacrylique réticulé (PM 4 000 000) commercialisé sous la dénomination de "CARBOPOL 940" par la Société "GOODRICH" 0,42 g	
	-	Triéthanolamine 0,4 g	
	-	Eau 88 g	
10	-	Conservateur, parfum qs	

"

On fond, en agitant doucement à une température de 100°C-110°C, un mélange du lipide non-ionique, du cholestérol et du dicétylphosphate. Dans le mélange fondu, on introduit progressivement 16/g d'eau portée à 95°C, sous agitation lente, après quoi on agite vivement dans une turbine munie de pales, jusqu'à l'obtention d'une masse gélifiée blanc cassé.

15

30

On ajoute alors la glycérine et 42 g d'eau à 60°C. On maintient la température et l'agitation pendant 10 minutes. Puis on ajoute l'huile de vaseline.

On affine le mélange obtenu par deux passages dans un homogénéiseur haute pression à 500 bars de type "RANNIE" ou "GAULIN".

On additionne ensuite le pigment mélanique sur oxychlorure de bismuth, et on agite pendant 5 minutes. On ajoute alors le dérivé terpénique.

On épaissit en dernier lieu le mélange dans une turbine à pales, en lui ajoutant un gel aqueux bien homogène constitué par l'agent épaississant dissous dans 30 g d'eau renfermant un conservateur et du parfum, et neutralisé par la triéthanolamine.

La composition ainsi obtenue est mise en oeuvre par application topique à raison de 2 mg/cm² sur une zone de peau préalablement exposée au soleil. Outre sa fonction apaisante, cette crème confère un léger hâle de la peau.

EXEMPLE 5 : Crème solaire

On prépare la formulation suivante :

5 - Lipide non-ionique de formule :

 $C_{16}H_{33}O - [-C_3H_5 (OH) O -]_{\overline{n}} - H$ dans laquelle :: -C3H5 (OH) O- est représenté par les structures 10 suivantes, prises en mélange ou séparément : -CH₂-CHO- ; -CH-CH₂O- ; et | CH₂OH | CH₂OH 15 \overline{n} est une valeur statistique moyenne égale à 3 3,8gCholestérol 3,8 g 0,4gDicétylphosphate 20 Glycérine Huile de vaseline 14,4 g Pigment mélanique obtenu par polymérisation oxydante du 5,6-dihydroxyindole en présence d'eau oxygénée en milieu ammoniacal sur du mica commercialisé sous la dénomination 25 de "MICA CONCORD 1000" par la Société "SCIAMA" 0,5 g Oxyde de fer jaune 0,04 g Oxyde de fer sienne 0,05 g Acide polyacrylique réticulé (PM 4 000 000) 30 commercialisé sous la dénomination de "CARBOPOL 940" par la Société "GOODRICH" 0,42 g Triéthanolamine 0,4 g Eau 74 g

Conservateur, parfum

On fond, en agitant doucement à une température de 100°C-110°C, un mélange du lipide non-ionique, du cholestérol et du dicétylphosphate. Dans le mélange fondu, on introduit progressivement 16 g d'eau portée à 85°C, sous agitation lente, après quoi on agite vivement dans une turbine munie de pales, jusqu'à l'obtention d'une masse gélifiée blanc cassé.

On ajoute alors la glycérine et 28 g d'eau à 10 60°C. On maintient la température et l'agitation pendant 10 minutes. Puis on ajoute l'huile de vaseline préalablement chauffée à 60°C.

On affine le mélange obtenu par deux passages dans un homogénéiseur haute pression à 500 bars de type "RANNIE" ou "GAULIN".

On additionne ensuite sous agitation le pigment mélanique sur mica, puis on ajoute les oxydes de fer sous agitation.

On épaissit en dernier lieu le mélange dans une turbine à pales, en lui ajoutant un gel aqueux bien homogène constitué par l'agent épaississant dissous dans 30 g d'eau renfermant un conservateur et du parfum, et neutralisé par la triéthanolamine.

La composition ainsi obtenue est mise en oeuvre selon le procédé décrit à l'exemple 1. On observe les mêmes résultats.

REVENDICATIONS

1 - Composition cosmétique comportant en dispersion aqueuse des vésicules lipidiques à structure lamellaire encapsulant une phase aqueuse, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un pigment mélanique de granulométrie comprise entre environ 500 et 50.000 nm, en mélange avec les vésicules dans la phase continue de la dispersion et/ou en association avec les feuillets lipidiques des vésicules.

2 - Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le (ou les) pigment (s) mélanique (s) sont obtenus par oxydation d'au moins un composé indolique, par polymérisation oxydante ou enzymatique de précurseurs mélaniques, ou par extraction de la mélanine à partir de substances en contenant.

3- Composition selon la revendication 2 caractérisée par le fait que le composé indolique est choisi parmi ceux répondant à la formule (I) :

20

5

10

15

25

30

dans laquelle :

- R^1 et R^3 représentent, indépendamment l'un de l'autre, hydrogène ou alkyle en C_1-C_4 ;
- R^2 représente hydrogène, alkyle en C_1-C_4 , carboxyle ou (alcoxy en C_1-C_4)-carbonyle;
- R^4 et R^7 représentent, indépendamment l'un de l'autre, hydrogène, hydroxy, alkyle en C_1 - C_4 , amino, alcoxy en C_1 - C_4 , (acyl en C_2 - C_4)-oxy, (acyl en C_2 - C_4)-amino;

- R^5 représente hydrogène, hydroxy, alcoxy en C_1 - C_4 , alkyle en C_1 - C_4 , halogène, amino, (acyl en C_2 - C_{14}) oxy, (acyl en C_2 - C_4) -amino, triméthylsilyloxy;
- R^6 représente hydrogène, hydroxy, alcoxy en C_1-C_4 , amino, (acyl en C_2-C_4)-oxy, (acyl en C_2-C_4)-amino, triméthylsilyloxy, (hydroxyalkyl en C_2-C_4)-amino;

5

10

25

- R⁵ et R⁶ pouvant également former, conjointement avec les atomes de carbone auxquels ils sont rattachés, un cycle méthylènedioxy éventuellement substitué par un groupement alkyle en C₁-C₄ ou alcoxy en C₁-C₄, ou bien un cycle carbonyldioxy:
- au moins l'un des radicaux R⁴ à R⁷ représente un groupement OZ ou NHR⁰ avec au plus un des radicaux R⁴ à R⁷ représentant NHR⁰; et au plus deux des radicaux R⁴ à R⁷ représentent OZ et, dans le cas où Z représente hydrogène, les deux OH sont dans les positions 5 et 6; et au moins l'un des radicaux R⁴ à R⁷ représente hydrogène, et dans le cas où un seul de ces radicaux représente hydrogène, un seul radical parmi R⁴ à R⁷ représente alors NHR⁰ ou OZ, les autres radicaux représentant alkyle en C₁-C₄;
 - le R^0 du groupement NHR 0 désignant hydrogène, acyle en C_2 - C_4 , hydroxyalkyle en C_2 - C_4 , et le Z du groupement OZ désignant hydrogène, acyle en C_2 - C_{14} , alkyle en C_1 - C_4 , ou triméthylsilyle,

et leurs sels de métaux alcalins, alcalino-terreux, d'ammonium ou d'amines.

4 - Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que le composé indolique est choisi dans le groupe formé par le 4-hydroxyindole, le 5-hydroxyindole, le 6-hydroxyindole, le 7-hydroxyindole, le 4-hydroxy 5-méthoxyindole, le 4-hydroxy 5-éthoxyindole, le 2-carboxyl 5-hydroxyindole, le 5-hydroxy 6-méthoxyindole, le 6-hydroxy 7-méthoxyindole, le 5-méthoxy 6-hydroxyindole, le 5,6-dihydroxyindole, le 2-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 2-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 2-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 2-carboxyl

5,6-dihydroxyindole, le 4-hydroxy 5-méthyl indole, le 2-carboxyl 6-hydroxyindole, le 6-hydroxy N-méthylindole, le 2-éthoxycarbonyl 5,6-dihydroxyindole, le 4-hydroxy 7-méthoxy 2,3-diméthylindole, le 4-hydroxy 5-éthoxy 5 N-méthylindole, le 6-hydroxy 5-méthoxy 2-méthylindole, le 6-hydroxy 5-méthoxy 2,3-diméthylindole, le 6-hydroxy 2-éthoxycarbonylindole, le 7-hydroxy 3-méthylindole, le 5-hydroxy 6-méthoxy 2,3-diméthylindole, le 5-hydroxy 3-méthylindole, le 5-acétoxy 6-hydroxyindole, le 5-hydroxy 2-éthoxycarbonylindole, le 6-hydroxy 2-carboxyl 5-méthyl-10 indole, le 6-hydroxy 2-éthoxycarbonyl 5-méthoxyindole, le $6-N-\beta$ -hydroxyéthylaminoindole, le 4-aminoindole, le 5-aminoindole, le 6-aminoindole, le 7-aminoindole, le N-méthyl 6β -hydroxyéthylaminoindole, le 6-amino 2,3-diméthylindole, le 6-amino 2,3,4,5-tétraméthylindole, 15 le 6-amino 2,3,4-triméthylindole, le 6-amino 2,3,5-triméthylindole, le 6-amino 2,3,6-triméthylindole, le 5,6-diacétoxyindole, le 5-méthoxy 6-acétoxyindole, le 5,6-diméthoxyindole, le 5,6-dibenzyloxyindole, le 5,6-20 méthylènedioxyindole, le 5,6- triméthylsilyloxyindole, l'ester phosphorique du 5,6-dihydroxyindole et les sels d'addition de ces composés.

- 5 Composition selon l'une des revendications 1
 25 à 4 caractérisée par le fait que le (ou les) pigment(s)
 mélanique(s) est (ou sont) associé(s) à au moins une charge
 particulaire.
- 6 Composition selon la revendication 5
 caractérisée par le fait que le (ou les) pigment(s)
 mélanique(s) résulte(nt) de l'oxydation d'au moins un
 composé indolique de la formule (I), telle que définie à
 l'une des revendications 3 et 4, en mélange avec la charge
 dans un milieu essentiellement non-solvant de ladite
 charge, ou de la polymérisation oxydante de précurseurs
 mélaniques sur la charge.

₹

7 - Composition selon l'une des revendications 5 et 6 caractérisée par le fait que la charge particulaire est une charge minérale inerte, de granulométrie inférieure à 20 000 nm.

.8 - Composition selon l'une des revendications 5 et 6 caractériséepar le fait que la charge particulaire est une charge polymérique inerte, de granulométrie inférieure à 100 000 nm, choisie parmi les polymères naturels ou synthétiques, organiques ou inorganiques, à réseau 10 réticulé, cristallin ou amorphe, ayant un poids moléculaire compris entre 5000 et 5 000 000.

5

q - Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que les polymères sont choisis dans le groupe formé par les polymères dérivés de la 15 kératine, de la chitine, de la cellulose, les polyamides et les homo- ou copolymères résultant de la polymérisation de monomères mono- ou polyéthyléniques, aliphatiques ou aromatiques, à réseau réticulé, cristallin ou amorphe.

10 - Composition selon la revendication 9 . 20 caractériséepar le fait que les polymères dérivés de la kératine sont choisis dans le groupe formé par les kératines animales ou humaines ; les kératines modifiées chimiquement, par hydrolyse ou oxydation, ayant un poids moléculaire compris entre 10 000 et 250 000, et la fibroïne de soie. 25

11 - Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que les polymères dérivés de la chitine sont constitués par la chitine et/ou son dérivé désacétylé.

30 12 - Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que les polymères cellulosiques sont des celluloses microcristallines.

13 - Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que les polymères synthétiques sont 35 choisis dans le groupe formé par le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, le poly(méthacrylate de méthyle) et le poly(méthacrylate de méthyle) réticulé.

- $_{14}$ Composition selon la revendication $_{9}$, caractérisée par le fait que le polymère est une poly- $_{\beta}$ -alanine réticulée.
- 15 Composition selon la revendication 8,
 caractériséepar le fait que les polymères sont constitués
 par des microsphères creuses de copolymère de chlorure de
 vinylidène et d'acrylonitrile ou par des microsphères
 poreuses de polyamide 12, de polyamide 6 ou de copolyamide
 6/12.
- 10 16 Composition selon la revendication 8, caractériséepar le fait que les polymères sont des microéponges constituées de polymères réticulés de styrène/divinylbenzène, de méthacrylate de méthyle/diméthacrylate d'éthylèneglycol,ou de stéarate de vinyle/divinylbenzène.
 - 17 Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que les polymères sont constitués par des poudres de silicone.
- 18 Composition selon l'une des revendications
 20 5 et 6, caractérisée par le fait que la charge particulaire est une charge constituée par des particules à structure lamellaire, organiques ou minérales, ayant une dimension inférieure à 50 000 nm.
- 19 Composition selon la revendication 18
 25 caractérisée par le fait que les particules à structure lamellaire sont choisies parmi la L-lauroyllysine, les microparticules de céramique éventuellement recouvertes de poudre de zirconium, le dioxyde de titane lamellaire, le talc lamellaire, le nitrure de bore, le mica lamellaire,
 30 l'oxychlorure de bismuth.
- 20 Composition selon l'une des revendications 18 et 19, caractérisée par le fait que les particules à structure lamellaire sont constituées de feuillets pour lesquels le rapport entre la plus grande dimension et 1'épaisseur est compris entre 2 et 100.

21 - Composition selon l'une des revendications 1 à 20, caractérisée par le fait que le (ou les) lipide(s) constitutif(s) de la phase lipidique des vésicules est (ou sont) choisi(s) dans le groupe formé par les lipides amphiphiles non-ioniques, les lipides amphiphiles ioniques et leurs mélanges.

22 - Composition selon la revendication 21, caractérisée par le fait que les lipides amphiphiles non-ioniques sont choisis dans le groupe formé par

(1) les éthers de polyglycérol, linéaires ou ramifiés, de formule :

$$R^{10}O - \{C_3H_5(OH)O - \}_{\overline{h}} - H$$

dans laquelle :

- -C₃H₅(OH)O est représenté par les structures suivantes prises en mélange ou séparément :
 -CH₂CHOHCH₂O- ; -CH₂-CHO- ; -CH-CH₂O- ;
 -CH₂OH CH₂OH
- \overline{n} est une valeur statistique moyenne comprise entre 2 et 6 ;
 - R¹⁰ représente :
 - (a) une chaîne aliphatique, linéaire ou ramifiée, contenant de 12 à 18 atomes de carbone;
 - (b) un reste $R^{11}CO$, où R^{11} est un radical aliphatique, linéaire ou ramifié, en $C_{11}-C_{17}$;
 - (c) un reste $R^{12}-[-OC_2H_3(R^{13})-]-$, où :
 - R^{12} peut prendre la signification (a) ou (b) donnée pour R^{10} ;
 - OC₂H₃(R¹³) est représenté par les structures suivantes, prises en mélange ou séparément :

 OCH-CH₂- et -O-CH₂-CH-

30

25

5

10

15

- (2) les alcools gras polyoxyéthylénés ;
- (3) les esters de polyols éventuellement polyoxyéthylénés;
- (4) les cérébrosides ; et
- 5 (5) le stéarate de polyglycérol oxyéthyléné.
 - 23 Composition selon la revendication 21 caractérisée par le fait que les lipides amphiphiles ioniques sont choisis parmi :
 - les phosphoaminolipides ;
- 10 les glycolipides ;

- les phospholipides naturels, la sphingomyéline, la phosphatidylsérine, la dipalmitoylphosphatidylcholine et les lécithines hydrogénées.
- 24- Composition selon l'une des revendications 15 21 à 23, caractérisée par le fait qu'aux lipides sont associés au moins un additif stabilisant choisi dans le groupe formé par les stérols et les stabilisants anioniques.
- 25 Composition selon l'une des revendications 20 21 à 24 caractérisée par le fait que les vésicules ont un diamètre moyen compris entre 10 et 1000 nm.
 - 26 Composition selon l'une des revendications 1 à 25 caractérisée par le fait que la phase lipidique des vésicules, constituée par le (ou les) lipide(s) et le (ou
- les) stabilisant(s) éventuellement associé(s) à ceux-ci, représente de 0,1 à 16% du poids total de la composition, la proportion du (ou des) stabilisant(s) ne dépassant pas 10% du poids total de la composition.
- 27 Composition selon l'une des revendications 30 1 à 26 caractérisée par le fait que les vésicules sont présentes dans des proportions comprises entre 0,5 et 15 sen poids par rapport au poids total de la composition.
- 28- Composition selon l'une des revendications 1 à 27 caractérisée par le fait que le (ou les) pigment(s) 35 mélanique(s), éventuellement sur charge, est (ou sont) présent(s) dans des proportions comprises entre 0,01 et 5 % en poids par rapport au poids total de la composition.

- 29 Composition selon l'une des revendications 1 à 28, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de lotion, de gel, de crème et de lait.
- 30 Composition selon l'une des revendications
 5 là 29 caractérisée par le fait qu'elle contient au moins
 un additif cosmétiquement acceptable choisi dans le groupe
 formé par la dihydroxyacétone, les silicones, les agents
 épaississants, les huiles minérales, les huiles végétales,
 les esters d'acide gras, les alcools gras, les filtres
 10 ultraviolets, les pigments minéraux, les conservateurs, les
 parfums, les agents alcalinisants, les agents acidifiants,
 les agents stabilisants et les colorants.
- 31- Utilisation de la composition selon l'une des revendications 1 à 30 pour la protection de la peau ou des cheveux contre les radiations ultraviolettes, ou pour la pigmentation de la peau ou des cheveux.