



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 1993/01/13

(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 1993/07/22

(45) Date de délivrance/Issue Date: 2004/04/13

(85) Entrée phase nationale/National Entry: 1993/08/31

(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 1993/000029

(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 1993/013743

(30) Priorité/Priority: 1992/01/16 (92/00415) FR

(51) Cl.Int.⁵/Int.Cl.⁵ C09B 61/00, A61K 7/00, C09C 3/08

(72) Inventeurs/Inventors:

ANDREAN, HERVE, FR;

JUNINO, ALEX, FR;

ARRAUDEAU, JEAN-PIERRE, FR

(73) Propriétaire/Owner:

L'OREAL, FR

(74) Agent: OGILVY RENAULT

(54) Titre : PRODUIT A BASE DE PARTICULES MINERALES COLOREES COMPORTANT UN PIGMENT MELANIQUE, SON PROCEDE DE PREPARATION ET SON UTILISATION EN COSMETIQUE

(54) Title: PRODUCT BASED ON COLOURED MINERAL PARTICLES INCLUDING A MECANIC PIGMENT; PROCESS FOR PREPARING SAME AND APPLICATION IN COSMETICS

(57) **Abrégé/Abstract:**

L'invention concerne un produit sous forme de poudre constitué de particules minérales non blanches et colorées à l'exclusion de l'oxyde de fer lamellaire ayant une dimension inférieure à 200 microns et comportant dans et/ou sur les particules un pigment mélanique synthétique, formé in situ par oxydation d'un composé indolique. L'invention concerne également un procédé de préparation d'un tel produit. Le produit selon l'invention est utilisable en cosmétique pour le maquillage des phanères et/ou de la peau et la protection de l'épiderme humain contre les rayonnements UV.

2105280

ABRÉGÉ

L'invention concerne un produit sous forme de poudre constitué de particules minérales non blanches et colorées à l'exclusion de l'oxyde de fer lamellaire ayant une dimension inférieure à 200 microns et comportant dans et/ou sur les particules un pigment mélanique synthétique, formé in situ par oxydation d'un composé indolique. L'invention concerne également un procédé de préparation d'un tel produit. Le produit selon l'invention est utilisable en cosmétique pour le maquillage des phanères et/ou de la peau et la protection de l'épiderme humain contre les rayonnements UV.

La présente invention est relative à un produit sous forme de particules minérales colorées comportant un ou plusieurs pigments mélaniques, à son procédé de préparation et à son utilisation notamment dans le domaine de la cosmétique, pour le maquillage des phanères et/ou de la peau, la protection de l'épiderme humain contre les rayonnements UV.

La couleur de la peau et phanères, c'est-à-dire des cheveux, des poils et des ongles d'origine humaine provient principalement des pigments mélaniques sécrétés par les mélanocytes.

Ces pigments, d'origine naturelle, comprennent en particulier
10 de pigments noirs ou bruns qu'on appelle les eumélanines.

Leur biosynthèse naturelle s'effectue en plusieurs étapes par polymérisation des produits d'oxydation d'un acide aminé: la tyrosine et l'un de ces produits d'oxydation est le 5,6-dihydroxyindole qui polymérise à son tour en eumélanine.

La Demanderesse a décrit, dans des demandes de brevets et brevets antérieurs, différents procédés permettant de teindre les cheveux humains ou la peau avec du 5,6-dihydroxyindole ou ses dérivés, en mettant en oeuvre différents systèmes d'oxydation. Les colorants ainsi formés se fixent ou pénètrent dans le substrat kératinique.

20 On souhaite, à certaines occasions, pouvoir conférer aux cheveux une coloration qui puisse éventuellement être enlevée rapidement.

On utilise, par ailleurs, dans les compositions de maquillage pour la peau, les phanères tels que les poils, les cils ou les sourcils, les ongles des pigments à base de composés métalliques tels que par exemple les oxyde de fer, noir et brun.

Les pigments utilisables dans ce but sont peu nombreux et offrent une palette de coloris très limitée et on recherche de ce fait, des

pigments présentant une plus grande variété de couleurs pour satisfaire aux besoins du maquillage et qui soient cosmétiquement acceptables.

La Demanderesse vient de découvrir qu'il était possible de préparer in vitro un produit sous forme d'une poudre formée de particules minérales colorées et comportant un ou plusieurs pigments mélaniques.

Elle a découvert que l'utilisation des particules définies ci-dessus était particulièrement avantageuse dans la mesure où une fois introduites dans un milieu cosmétiquement acceptable, elles se répartissent bien dans la composition qui s'étale facilement sur les phanères ou la peau
10 et présente un pouvoir couvrant important.

Elle a découvert également que la combinaison de pigments mélaniques avec des particules minérales colorées, conduisait à des pigments présentant une grande variété de colorations particulièrement stables à la lumière.

Elle a constaté également que ces particules colorées comportant des pigments mélaniques, présentaient un coefficient d'absorption des radiations ultraviolettes particulièrement intéressant par rapport aux produits connus jusqu'à présent.

On appelle "particules minérales colorées" des particules non
20 blanches constituées de sels métalliques, insolubles dans le milieu cosmétique, utilisables en cosmétique, référencées dans le Color Index sous le chapitre "Inorganic Colouring Matters" et portant les numéros 77000 à

77947, à l'exclusion des pigments blancs et de particules se présentant sous forme lamellaire telle que l'oxyde de fer lamellaire. Ces particules minérales colorées peuvent être constituées d'un seul pigment ou d'un mélange de pigments et peuvent ainsi se présenter sous forme de pigments nacrés ou interférentiels.

On appelle "pigment mélanique" le pigment formé par oxydation du 5,6-dihydroxyindole éventuellement associé à l'acide 2-carboxylique 5,6-dihydroxyindole.

10 Par analogie et simplification, on appellera "pigment mélanique", le pigment formé par oxydation des différents composés de formule (I) définie ci-après.

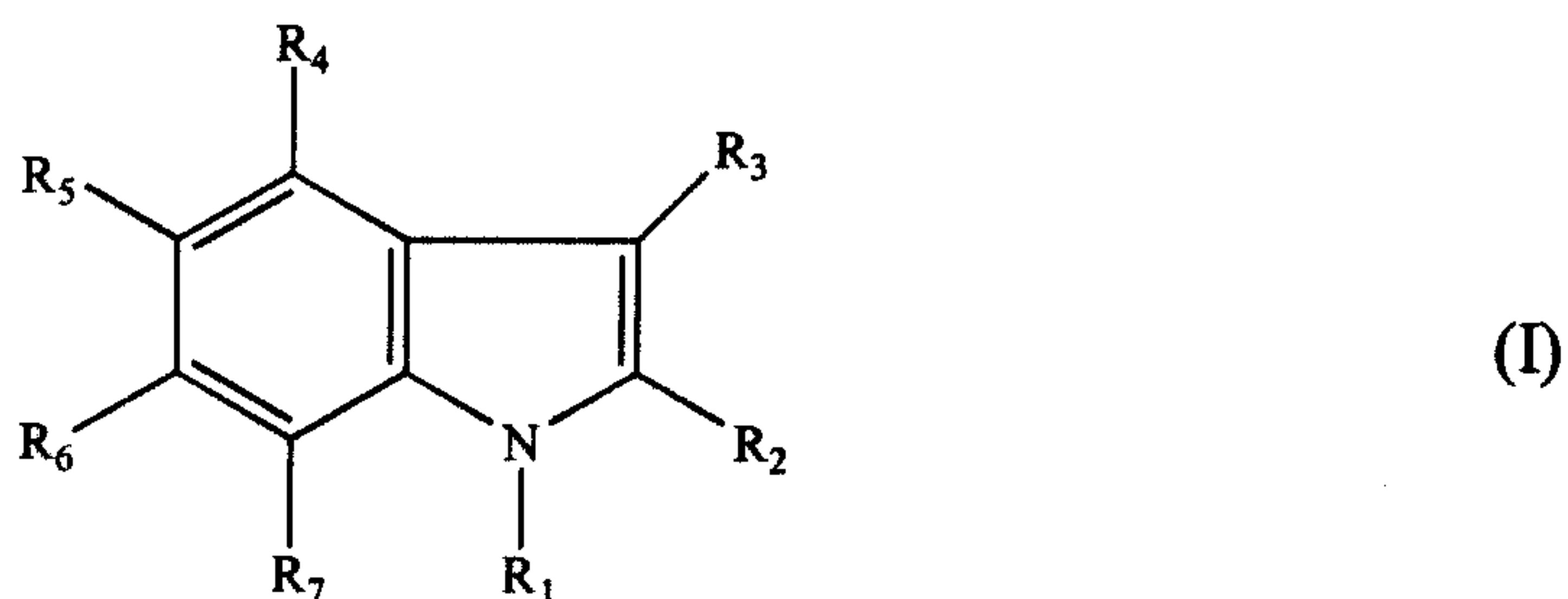
La présente invention a donc pour objet une poudre constituée de particules minérales colorées comportant un ou plusieurs pigments mélaniques.

Un autre objet de l'invention est constitué par un procédé de préparation d'une telle poudre.

L'invention vise également l'application cosmétique de telles poudres, notamment dans les produits de maquillage
20 de la peau et des phanères et dans la protection de l'épiderme humain contre les rayonnements UV.

Le produit conforme à l'invention est essentiellement caractérisé par le fait qu'il se présente sous forme d'une poudre constituée de particules minérales colorées dont la dimension la plus grande est inférieure à 200 microns et comportant dans et/ou sur les particules, un pigment mélanique synthétique formé in situ par oxydation d'au moins un composé indolique.

De préférence, le composé indolique répond à la
30 formule:



dans laquelle :

R_1 et R_3 désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1 - C_4 ;

R_2 représente un atome d'hydrogène, un groupement alkyle en C_1 - C_4 , un groupement carboxyle ou un groupement alcoxy(C_1 - C_4)carbonyle;

10 R_4 et R_7 désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupement hydroxy ou un groupe alkyle en C_1 - C_4 , amino, alcoxy(C_1 - C_4), acyl(C_2 - C_4)oxy ou acyl(C_2 - C_4)amino;

R_5 désigne un atome d'hydrogène ou un groupement hydroxy, alcoxy(C_1 - C_4), alkyle(C_1 - C_4), halogène, amino, acyl(C_2 - C_{14})oxy, acyl(C_2 - C_4)amino ou triméthylsilyloxy;

R_6 désigne un atome d'hydrogène, un groupement hydroxy, alcoxy(C_1 - C_4), amino, acyl(C_2 - C_4)oxy, acyl(C_2 - C_4)amino, triméthylsilyloxy, hydroxyalkyl(C_2 - C_4)amino; ou bien

20 R_5 et R_6 forment, conjointement avec les atomes de carbone auxquels ils sont rattachés, un cycle méthylènedioxy éventuellement substitué par un groupement alkyle en C_1 - C_4 ou alcoxy en C_1 - C_4 ou un cycle carbonyldioxy;

au moins l'un des groupements R_4 à R_7 représente un groupement OZ ou NHR, un seul au plus des groupements R_4 à R_7

désignant NHR, et au plus deux des groupements R_4 à R_7 désignent OZ, dans le cas où Z désigne un atome d'hydrogène, ces groupements étant en position 5 et 6; et

au moins un des groupements R_4 à R_7 représente un atome d'hydrogène, dans le cas où un seul de ces groupements désigne un atome d'hydrogène, un seul groupement parmi R_4 à R_7 désigne alors NHR ou OZ, et les autres groupements désignent alkyle en C_1-C_4 ;

R désignant dans NHR un atome d'hydrogène ou un
 10 groupement acyle en C_2-C_4 ou hydroxyalkyle en C_2-C_4 et Z désignant dans OZ un atome d'hydrogène ou un groupement acyle en C_2-C_{14} , alkyle en C_1-C_4 ou triméthylsilyle; et les sels correspondants.

Les composés indoliques de formule (I) sont choi-
 sis, en particulier, 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-
 carboxy 5-hydroxyindole, le 5-hydroxy 6-méthoxyindole, le 6-
 hydroxy 7-méthoxyindole, le 5-méthoxy 6-hydroxyindole, le
 20 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-carboxy 5,6-
 dihydroxyindole, le 4-hydroxy 5-méthylindole, le 2-carboxy 6-
 hydroxyindole, le 6-hydroxy N-méthylindole, le 2-éthoxy-
 carbonyl-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-éthoxycarbonylindole, le 7-
 hydroxy 3-méthylindole, le 5-hydroxy 6-méthoxy 2,3-
 30 diméthylindole, le 5-hydroxy 3-méthylindole, le 5-acétoxy 6-
 hydroxyindole, le 5-hydroxy 2-éthoxycarbonylindole, le 6-

hydroxy 2-carboxy 5-méthylindole, le 6-hydroxy 2-éthoxy-carbonyl-5-méthoxyindole, le 6-N- β -hydroxyéthylaminoindole, le 4-aminoindole, le 5-aminoindole, le 6-aminoindole, le 7-aminoindole, le N-méthyl 6- β -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 5,6-diacétoxyindole, le 5-méthoxy 6-acétoxyindole, et le 5,6-diméthoxyindole.

10 Le 5,6-dihydroxyindole, le 6-hydroxyindole, le 3-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 2-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 1-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 2-carboxy 5,6-dihydroxyindole, utilisés seuls ou en mélange, sont particulièrement préférés.

Les particules minérales colorées sont des particules non blanches, choisies de préférence parmi les oxydes de fer, à l'exclusion de l'oxyde de fer lamellaire, le bleu outremer (qui est un sulfosilicate complexe), les oxydes de chrome, le violet de manganèse (qui est un pyrophosphate
20 d'ammonium et de manganèse) et le bleu de prusse (qui est un ferricyanure de fer).

La granulométrie des particules constituant la poudre conforme à l'invention est fonction de la granulométrie des particules minérales colorées de départ et peut varier dans de larges limites allant de 0,01 à 150 microns.

Lorsque la particule minérale colorée est un pigment nacré ou interférentiel, la granulométrie de la poudre comportant le pigment mélanique varie entre 10 et 150 microns.

30 Par contre, lorsque la particule minérale colorée est un sel métallique, tel qu'un oxyde de fer, de chrome, un

sel de fer, de manganèse, la granulométrie des particules comportant le pigment mélanique constituant la poudre est généralement comprise entre 0,01 et 5 microns.

Le produit conforme à l'invention est préparé de préférence selon un procédé consistant à mélanger à l'air et à température de préférence ambiante, pouvant aller jusqu'à 100°C, le composé indolique de formule (I) et les particules minérales colorées définies ci-dessus, dans un milieu essentiellement non solvant des particules minérales colo-
10 rées.

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

Un catalyseur métallique d'oxydation préféré est constitué par l'ion cuivrique.

L'oxydation peut également s'effectuer en mettant en oeuvre le peroxyde d'hydrogène en présence d'un agent alcalin, tel que de préférence l'ammoniaque, ou en présence
20 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 utilisant l'acide periodique et ses sels hydrosolubles et dérivés, les peracides organiques et leurs persels, les permanganates et bichromates, tels que de sodium ou de potassium, l'hypochlorite de sodium, les chlorites alcalins, le ferricyanure de potassium, le persulfate d'ammonium, l'oxyde d'argent, l'oxyde de plomb, le chlorure ferrique, le nitrite de sodium, les sels de terres rares, dont notamment le cérium et des
30 oxydants organiques choisis parmi les ortho et parabenzoquinones, les ortho et parabenzoquinones monoimines ou

diimines, les 1,2 et 1,4-naphtoquinones, les 1,2 et 1,4-naphtoquinones mono- ou diimines. Le sel d'acide periodique préféré est le periodate de sodium.

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

Par exemple, lors de l'utilisation du système iodure/péroxyde d'hydrogène, on met en oeuvre de préférence un milieu alcalin, ce qui permet d'activer la réaction.

Le procédé particulièrement préféré consiste à
10 utiliser comme oxydant du peroxyde d'hydrogène à pH alcalin et dans ce cas il s'agit d'un milieu ammoniacal.

Le milieu réactionnel utilisé pour former le colorant sur et dans les particules colorées est un milieu essentiellement non solvant des particules colorées considérées. Il est de préférence constitué par de l'eau et peut éventuellement être constitué par un mélange d'eau et de solvant(s). Le solvant est choisi de telle façon qu'il solubilise rapidement le composé indolique de formule (I).

Parmi ces solvants, on peut citer à titre d'exem-
20 ple, les alcools inférieurs en C₁-C₄ tels que l'alcool éthylique, l'alcool propylique ou isopropylique, l'alcool tertibutylique, les alkylèneglycols tels que l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, les alkyléthers d'alkylèneglycols tels que les éthers monométhylique, monoéthylique et monobutylique de l'éthylèneglycol, les monométhyléthers du propylèneglycol et du dipropylèneglycol, et le lactate de méthyle.

Lorsque le milieu est constitué par un mélange eau/solvant(s), le(s) solvant(s) est (sont) présent(s) dans
30 des concentrations comprises de préférence entre 0,5 et 90% en poids par rapport au poids total de la composition, en

particulier entre 2 et 50% en poids et plus préférablement entre 2 et 20% en poids.

Leur nature est choisie et leur proportion est ajustée en fonction des critères de solubilité des dérivés indoliques de formule (I) et du critère d'insolubilité des particules colorées comportant le pigment mélanique.

Dans le procédé de préparation des produits sous forme de particules conformes à l'invention, on utilise de préférence le composé indolique dans des proportions pondé-
10 rales comprises entre 0,1 et 10% en poids, et de préférence entre 0,5 et 7% en poids, par rapport au poids total du milieu réactionnel, la charge colorée représentant 0,05 à 70% en poids du milieu réactionnel, le reste du mélange réactionnel étant généralement constitué par de l'eau ou un mélange eau/solvant(s).

Les oxydants sont mis en oeuvre dans des quantités suffisantes pour former, par oxydation, le pigment mélanique.

Lorsqu'on utilise l'ion iodure pour former le pigment mélanique, celui-ci est utilisé de préférence dans des
20 proportions comprises entre 0,07 et 4% et en particulier entre 0,7 et 3%, en observant un rapport composé indolique/I⁻ compris entre 0,6 et 6 et plus particulièrement compris entre 3 et 4.

Les proportions sont déterminées par rapport au poids du milieu réactionnel.

La poudre constituée de particules minérales colorées comportant le pigment mélanique est isolée du milieu réactionnel par filtration ou par centrifugation, lavée à l'eau puis, éventuellement séchée et/ou lyophilisée.

30 La poudre sous forme de particules minérales colorées et comportant le pigment mélanique tel que défini ci-

dessus, peut être additionnée dans des supports cosmétiques classiques à une concentration comprise entre 0,05 et 35% en poids et de préférence entre 0,1 et 20% en poids par rapport au poids total de la composition pour conduire à des compositions cosmétiques protectrices de l'épiderme humain, des produits de maquillage tels que des cils, des sourcils, de la peau, des cheveux ou des ongles, comme des fards à paupières, fards à joues, ligneurs encore appelés "eye-liners", des mascaras pour les cils et les sourcils, des vernis à ongles, 10 ou encore des compositions de coloration temporaire des cheveux. Ces supports cosmétiques sont connus en eux-mêmes.

Le milieu utilisé dans ces différentes compositions cosmétiques est un milieu essentiellement non solvant des particules minérales colorées, comportant le pigment mélanique.

On appelle milieu essentiellement non solvant, un milieu qui dissout moins de 1% en poids des particules minérales colorées.

Les compositions peuvent se présenter en particulier sous forme de lotion, de lotion épaissie, de gel, de 20 crème, de lait, de poudre, de stick et éventuellement être conditionnées en aérosol et se présenter sous forme de mousse ou de spray.

Lorsque les compositions sont utilisées pour le maquillage de la peau, des cheveux, des cils et des sourcils, elles peuvent notamment se présenter sous forme solide ou pâteuse, anhydre ou aqueuse, comme des émulsions huile-dans-eau ou eau-dans-huile ou encore des suspensions. Ces compositions présentent l'avantage d'être stables et de présenter 30 une bonne innocuité.

Lorsque les compositions sont utilisées pour la protection de l'épiderme humain contre les rayonnements UV, elles constituent des compositions dites "solaires" et elles peuvent se présenter sous forme de suspension ou de dispersions dans des solvants ou des corps gras, ou encore sous forme d'émulsions telles que crèmes et laits, de pommades, de gels, de bâtonnets solides ou de mousses aérosols.

Dans tous les cas, lorsqu'elles sont utilisées sous forme d'émulsions, elles peuvent contenir en outre des agents tensio-actifs bien connus dans l'état de la technique, tels que des agents tensio-actifs
10 anioniques, non-ioniques, cationiques ou amphotères.

Les compositions de maquillage et les compositions solaires peuvent également contenir des corps gras, des solvants organiques, des silicones, des épaississants, des adoucissants, des filtres solaires, des agents anti-mousses, des agents hydratants, des parfums, des conservateurs, des agents anti-oxydants, des charges, des séquestrants, des agents de traitement tels que des polymères anioniques, cationiques, non ioniques, amphotères ou leurs mélanges, des propulseurs, des agents alcalinisants ou acidifiants.

Les corps gras peuvent être constitués par une huile ou une
20 cire ou leur mélange, les acides gras, les alcools gras, la vaseline, la paraffine, la lanoline hydrogénée, la lanoline acétylée.

Les huiles sont choisies parmi les huiles animales, végétales, minérales ou de synthèse et notamment l'huile de palme hydrogénée, l'huile de ricin hydrogénée, l'huile de vaseline, l'huile de paraffine, l'huile de Purcellin.

Les cires sont choisies parmi les cires animales, fossiles, végétales, minérales ou de synthèse. On peut citer

notamment les cires d'abeilles, les cires de Carnauba, de Candellila, de canne à sucre, du Japon, les ozokérites, la cire de Montan, les cires microcristallines, les paraffines.

Lorsque les compositions sont utilisées pour la coloration des ongles, elles se présentent sous forme de produits dits "vernis à ongles" contenant la poudre conforme à l'invention sous forme dispersée dans un solvant cosmétiquement acceptable contenant une ou plusieurs résines et des ingrédients habituellement utilisés dans ce type de produit.

10 Les compositions conformes à l'invention peuvent également contenir en plus des particules minérales colorées comportant des pigments mélaniques, telles que définies ci-dessus, d'autres pigments généralement utilisés en cosmétique, notamment des pigments blancs, des pigments nacrés et/ou nacraints permettant de varier les colorations susceptibles d'être obtenues, ou d'augmenter la protection vis-à-vis du rayonnement ultraviolet. Dans ce dernier cas, on utilise des nanopigments d'oxydes métalliques tels que les oxydes de titane, de zinc, de cérium ou de zirconium, de diamètre moyen
20 inférieur à 100 nm et de préférence compris entre 5 et 50 nm. Les nanopigments peuvent être enrobés ou non enrobés.

Les pigments enrobés sont des pigments qui ont subi un ou plusieurs traitements de surface de nature chimique, électronique, mécano-chimique, et/ou mécanique avec des composés tels que décrits par exemple dans COSMETICS & TOILETRIES, Février 1990, Vol. 105, pages 53-64, tels que des amino-acides, de la cire d'abeille, des acides gras, des alcools gras, des tensio-actifs anioniques, des lécithines, des sels de sodium, potassium, zinc, fer ou aluminium d'acides gras,
30 des alcoxydes métalliques (de titane ou d'aluminium), du polyéthylène, des silicones, des protéines (collagène, élas-

tine), des alcanolamines, des oxydes de silicium, des oxydes métalliques ou de l'hexamétaphosphate de sodium.

L'invention a également pour objet un procédé de coloration temporaire des cheveux, de maquillages de la peau, des cils et sourcils ou des ongles, de la protection de l'épiderme humain contre les effets néfastes des rayonnements UV, mettant en oeuvre une poudre à base de particules minérales colorées comportant des pigments mélaniques telle que définie ci-dessus, cette poudre étant appliquée directement
10 ou au moyen de compositions cosmétiques telles que définies ci-dessus.

Les exemples suivants sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant présenter un caractère limitatif.

EXEMPLE DE PRÉPARATION

EXEMPLE 1

On solubilise 20 g (0,134 mole) de 5,6-dihydroxyindole dans 400 ml de solution aqueuse à 0,1% d'ammoniaque. On ajoute à ce mélange 180 g de bleu outremer
20 (CI 77007). On agite 15 minutes la suspension, puis on la porte à 80°C. On additionne en 60 minutes 134,57 g d'eau oxygénée contenant 10,2 g (0,3 mole) de peroxyde d'hydrogène en maintenant la température entre 80 et 85°C. L'addition terminée, on maintient la température à 80°C pendant 2 heures, puis on refroidit le milieu réactionnel à 10°C. On essore le produit et on le lave à l'eau. Après séchage, on obtient 199 g de poudre bleu foncé.

EXEMPLE 2

On solubilise 20 g (0,134 mole) de 5,6-dihydroxyindole dans 100 ml de solution aqueuse à 0,1% d'ammoniaque. On ajoute à ce mélange 180 g d'oxyde de chrome hy-
30

draté (CI 77289). On agite 15 minutes la suspension, puis on la porte à 80°C. On additionne en 60 minutes 134,57 g d'eau oxygénée contenant 10,2 g (0,3 mole) de peroxyde d'hydrogène en maintenant la température entre 80 et 85°C. L'addition terminée, on maintient la température à 80°C pendant 2 heures, puis on refroidit le milieu réactionnel à 10°C. On essore le produit et on le lave à l'eau. Après séchage, on obtient 198 g de poudre vert foncé.

EXEMPLE 3

10 On solubilise 23,34 g (0,156 mole) de 5,6-di-hydroxyindole dans 486 ml de solution aqueuse à 0,1% d'ammoniaque. On ajoute à ce mélange 210 g d'oxyde de fer rouge qui est un mélange d'oxyde de fer jaune (CI 77492) et d'oxyde de fer brun (CI 77491) et on agite 15 minutes la suspension, puis on la porte à 80°C. On additionne en 1 heure 168 g d'eau oxygénée contenant 12,59 g (0,37 mole) de peroxyde d'hydrogène en maintenant la température entre 80 et 85°C. L'addition terminée, on maintient la température à 80°C pendant 1 heure, puis on refroidit le milieu réactionnel à
20 20°C. On essore le précipité et on le lave à l'eau. Après séchage, on obtient 229 g de poudre brun foncé.

EXEMPLE 4

On solubilise 20 g (0,134 mole) de 5,6-di-hydroxyindole dans 400 ml de solution aqueuse à 0,1% d'ammoniaque. On ajoute à ce mélange 180 g d'oxyde de chrome (CI 77288). On agite 15 minutes la suspension puis on la porte à 80°C. On additionne en une heure 134,6 g d'eau oxygénée contenant 10,2 g (0,3 mole) de peroxyde d'hydrogène en maintenant la température entre 80 et 85°C. L'addition terminée, on maintient la température à 80° C pendant 2 heures
30 puis on refroidit le milieu réactionnel à 20°C. On centri-

fuge le produit et on le lave à l'eau. Après lyophilisation, on obtient 195 g de poudre vert foncé.

EXEMPLE 5

On solubilise 20 g (0,123 mole) de 5,6-dihydroxy 3-méthylindole dans 400 ml de solution aqueuse à 0,1% d'ammoniaque. On ajoute à ce mélange 180 g d'oxyde de fer noir (CI 77499). On agite 15 minutes la suspension puis on la porte à 80°C. On additionne en une heure 134 g d'eau oxygénée contenant 9,34 g de peroxyde d'hydrogène en maintenant la
10 température entre 80 et 85°C. L'addition terminée, on maintient la température à 80°C pendant 2 heures puis on refroidit le mélange réactionnel à 20°C. On centrifuge le produit et le lave à l'eau. Après lyophilisation, on obtient 196 g de poudre brun foncé.

EXEMPLE 6

On solubilise 3 g ($2 \cdot 10^{-2}$ mole) de 5,6-dihydroxyindole dans 200 ml de solution aqueuse à 0,1% d'ammoniaque. On ajoute à ce mélange 97 g de bleu de prusse (CI 77510). On agite 15 minutes la suspension puis on la
20 porte à 80°C. On additionne en 30 minutes 20,2 g d'eau oxygénée contenant 1,55 g ($4,57 \cdot 10^{-2}$ mole) de peroxyde d'hydrogène en maintenant la température entre 80 et 85°C. L'addition terminée, on maintient la température à 80°C pendant une heure puis on refroidit le milieu réactionnel à 20°C. On centrifuge le produit et on le lave à l'eau. Après lyophilisation, on obtient 88,5 g de poudre bleue.

EXEMPLE 7

On solubilise 10 g (0,067 mole) de 5,6-dihydroxyindole dans 400 ml de solution aqueuse à 0,1% d'ammoniaque. On ajoute à ce mélange 190 g de mica-titane vendu
30 par la Société MERCK sous la marque de commerce COLORONA dark

blue (mélange des pigments: CI 77019, CI 77891, CI 77510). On agite 15 minutes la suspension puis on la porte à 80°C. On additionne en 30 minutes 67,3 g d'eau oxygénée contenant 5,19 g (0,15 mole) de peroxyde d'hydrogène en maintenant la température entre 80 et 85°C. L'addition terminée, on maintient la température à 80°C pendant 2 heures puis on refroidit le milieu réactionnel. On centrifuge le produit et on le lave à l'eau. Après lyophilisation, on obtient 199 g de poudre bleu foncé.

10

EXEMPLE 8

On solubilise 4,4 g (0,03 mole) de 5,6-di-hydroxyindole dans 88 ml de solution aqueuse d'ammoniaque à 0,1%. On ajoute à ce mélange 40 g d'oxyde de fer noir. On agite la suspension pendant 15 minutes puis on la porte à 80°C. On additionne en 60 minutes 26,8 g d'eau oxygénée contenant 6,7 g (0,2 mole) de peroxyde d'hydrogène en maintenant la température entre 80 et 85°C. L'addition terminée, on maintient la température à 80°C pendant environ 2 heures puis on refroidit le milieu réactionnel avec de la glace. La suspension obtenue est centrifugée puis lavée à l'eau. Après lyophilisation, on obtient 41,07 g de poudre noire.

20

EXEMPLE 9

On solubilise 5 g (0,034 mole) de 5,6-di-hydroxyindole dans 200 ml de solution aqueuse à 0,1% d'ammoniaque. On ajoute à ce mélange 95 g de bleu outremer. On agite la suspension pendant 15 minutes puis on la porte à 80°C. On additionne 30,4 g d'eau oxygénée contenant 2,3 g (0,067 mole) de peroxyde d'hydrogène en maintenant la température entre 80 et 85°C. L'addition terminée, on maintient la température à 80°C et l'agitation pendant 2 heures puis on refroidit le milieu réactionnel à 20°C. On centrifuge le

30

produit et on le lave à l'eau. Après lyophilisation, on obtient 91,11 g de poudre bleue.

EXEMPLE 10

On solubilise 2,5 g (0,017 mole) de 5,6-di-hydroxyindole dans 200 ml de solution aqueuse d'ammoniaque à 0,1%. On ajoute à ce mélange 97,5 g de bleu outremer. On agite la suspension pendant 15 minutes puis on la porte à 80°C. On additionne par portion 15,2 g d'eau oxygénée contenant 1,22 g (0,036 mole) de peroxyde d'hydrogène en maintenant la température entre 80 et 85°C. L'addition terminée, on maintient l'agitation et la température à 80°C pendant 2 heures 1/2. On refroidit le milieu réactionnel à 20°C. On centrifuge le produit et on le lave à l'eau. Après lyophilisation, on obtient 91,85 g de poudre bleue.

EXEMPLE 11

On solubilise 1 g ($6,7 \cdot 10^{-3}$ mole) de 5,6-di-hydroxyindole dans 200 ml de solution aqueuse d'ammoniaque à 0,1%. On ajoute à ce mélange 99 g de bleu outremer. On agite la suspension pendant 15 minutes puis on la porte à 80°C. On additionne par portion 6,1 g d'eau oxygénée contenant 0,44 g (0,013 mole) de peroxyde d'hydrogène en maintenant la température entre 80 et 85°C. L'addition terminée, on maintient l'agitation et la température à 80°C pendant 2 heures 1/2. On refroidit le milieu réactionnel à 20°C. On centrifuge le produit et on le lave à l'eau. Après lyophilisation, on obtient 96,18 g de poudre bleue.

EXEMPLE 12

On solubilise 5 g (0,034 mole) de 5,6-di-hydroxyindole dans 200 ml de solution aqueuse d'ammoniaque à 0,1%. On ajoute à ce mélange 95 g d'oxyde de chrome hydraté. On agite la suspension pendant 15 minutes puis on la porte à

80°C. On procède ensuite comme à l'exemple 9. Après lyophilisation, on obtient 96,87 g de poudre vert foncé.

EXEMPLE 13

On solubilise 5 g (0,034 mole) de 5,6-dihydroxyindole dans 200 ml de solution aqueuse d'ammoniaque à 0,1%. On ajoute à ce mélange 95 g d'oxyde de fer rouge qui est un mélange d'oxyde de fer jaune (CI 77492) et d'oxyde de fer brun (CI 77491) et on agite la suspension pendant 15 minutes puis on la porte à 80°C. On procède ensuite comme à l'exemple 9. Après lyophilisation, on obtient 98,09 g de poudre brune.

EXEMPLE 14

On solubilise 2,5 g (0,017 mole) de 5,6-dihydroxyindole dans 200 ml de solution aqueuse d'ammoniaque à 0,1%. On ajoute à ce mélange 97,5 g d'oxyde de fer rouge tel que décrit à l'exemple précédant et on agite la suspension pendant 15 minutes puis on la porte à 80°C. On procède ensuite comme à l'exemple 10. Après lyophilisation, on obtient 83,2 g de poudre brune.

EXEMPLE 15

On solubilise 20 g (0,134 mole) de 5,6-dihydroxyindole dans 400 ml de solution aqueuse d'ammoniaque à 0,1%. On ajoute à ce mélange 180 g de violet de manganèse (CI 77742). On procède ensuite comme indiqué à l'exemple 1. Après séchage, on obtient 189,64 g de poudre gris violet.

EXEMPLES DE COMPOSITIONS

EXEMPLE DE COMPOSITION 1

COMPOSITION POUR MAQUILLER LES CHEVEUX

On prépare la composition suivante:

- 30 - Copolymère acide méthacrylique/acrylate
d'éthyle réticulé en dispersion aqueuse

- à 38% de MA, vendu sous la marque de commerce
 VISCOATEX 538 par la Société COATEX 3,95 g
- Copolymère hydroxyéthylcellulose/chlorure
 de diallyldiméthylammonium, vendu sous la
 marque de commerce CELQUAT LOR par la
 Société NATIONAL STARCH 1,5 g
 - Poudre colorée de l'exemple 2 1,0 g
 - Conservateur 0,15 g
 - 2-amino 2-méthyl 1-propanol qs pH=7,5
- 10 - Eau déminéralisée qsp 100 g

Cette composition gélifiée appliquée sur les cheveux
 leur confère une teinte vert amande.

EXEMPLE DE COMPOSITION 2

COMPOSITION POUR MAQUILLER LES CHEVEUX

On prépare la composition suivante:

- VISCOATEX 538 vendu par la Société COATEX 3,95 g
 - CELQUAT LOR vendu par la Société
 NATIONAL STARCH 1,5 g
 - Émulsion cationique à 35% de polydiméthyl-
- 20 siloxane à groupements aminoéthylpropylamine,
 vendue sous la marque de commerce DC 929
 par la Société DOW CORNING 0,85 g
- Poudre colorée de l'exemple 1 1,0 g
 - Conservateur 0,25 g
 - Séquestrant 0,2 g
 - Éthanol 10,0 g
 - 2-amino 2-méthyl 1-propanol qs pH=7.5
 - Eau déminéralisée qsp 100 g

Cette composition gélifiée est appliquée sur les
 30 cheveux et leur confère une teinte gris bleuté.

EXEMPLE DE COMPOSITION 3

COMPOSITION POUR LE MAQUILLAGE DES CHEVEUX

On prépare la composition suivante:

	- VISCOATEX 538 vendu par la Société COATEX	3,85 g
	- CELQUAT LOR vendu par la Société	
	NATIONAL STARCH	1,5 g
	- Poudre colorée de l'exemple 3	1,0 g
	- Éthanol	10,0 g
	- Conservateur	0,25 g
10	- Parfum	0,3 g
	- 2-amino 2-méthyl 1-propanol qs pH=7,5	
	- Eau déminéralisée qsp	100 g

Cette composition gélifiée confère aux cheveux une couleur marron rouge.

EXEMPLE DE COMPOSITION 4

On prépare un vernis à ongles de composition suivante:

	- Nitrocellulose	10,90 g
	- Résine toluène sulfonamide formaldéhyde	9,85 g
20	- Acétyltributyle citrate	6,50 g
	- Acétate de butyle	21,80 g
	- Acétate d'éthyle	9,40 g
	- Alcool isopropylique	7,80 g
	- Stéaralkonium hectorite	1,36 g
	- Pigments: .Ultramarine bleu	0,01 g
	.Dioxyde de titane	0,27 g
	.DC Red 34	0,07 g
	.Poudre colorée de l'exemple 3	0,30 g
	.Agents nacrants (mica-titane)	0,60 g
30	- Acide citrique	0,06 g
	- Toluène qsp	100 g

Ce vernis confère aux ongles une couleur brun nacré.

EXEMPLE DE COMPOSITION 5

On prépare un fond de teint de composition suivante:

	- Stéarate de glycéryle	2,2 g
	- Mélange d'acides caprique et caprylique et de triester de glycérine	15,0 g
	- Poudre colorée de l'exemple 3	9,0 g
10	- Parahydroxybenzoate de méthyle	0,1 g
	- Parahydroxybenzoate de propyle	0,1 g
	- Conservateur	0,3 g
	- 2-hydroxy 4-méthoxybenzophénone	0,5 g
	- Octyldiméthyl p-aminobenzoate	0,5 g
	- Silicate de magnésium et d'aluminium	1,0 g
	- Triéthanolamine	1,0 g
	- Carboxyméthylcellulose	0,16 g
	- Sel d'aluminium du produit de réaction de l'anhydride octénylsuccinique et de l'amidon, vendu sous la marque de commerce DRY FLO par la Société NATIONAL STARCH	5,0 g
	- Polydiméthylsiloxane cyclique vendue sous la marque de commerce SILBIONE OIL 70045 par la Société RHÔNE POULENC	10,0 g
	- Propylèneglycol	2,0 g
	- Glycérine	3,0 g
	- Lauroylsarcosinate de sodium	0,6 g
	- Acide stéarique	2,2 g
	- Eau	qsp 100 g

30 Le fond de teint obtenu est beige naturel.

EXEMPLE DE COMPOSITION 6

On prépare une poudre corporelle compactée de composition suivante:

- Stéarate de zinc	6,0 g
- Parahydroxybenzoate de propyle	0,2 g
- Parfum	4,0 g
- Poudre colorée de l'exemple 3	0,07 g
- Talc	qsp 100 g

Cette poudre beige naturel s'applique sur le corps
10 avec une houppe.

EXEMPLE DE COMPOSITION 7

On prépare un fard à paupières sous forme de poudre compactée, de composition suivante:

- Poudre de polyamide	15,0 g
- Polydiméthylsiloxane cyclique vendu sous la marque de commerce SILBIONE OIL par la Société RHÔNE POULENC	9,0 g
- Agent nacrant: Mica-titane	30,0 g
- Poudre colorée de l'exemple 2	7,0 g
20 - Poudre colorée de l'exemple 1	6,0 g
- Talc	qsp 100 g

Ce fard à paupières a une couleur bleu-vert et s'applique à l'aide d'un pinceau ou d'un applicateur en mousse.

EXEMPLE DE COMPOSITION 8

On prépare un mascara waterproof de composition suivante:

- Cire de Carnauba	5,0 g
- Cire de Candelilla	5,0 g
30 - Alcool éthylique	3,0 g
- Montmorillonite modifiée avec une	

2105280

substance organique	4,0 g
- Lanoline	2,0 g
- Talc	10,0 g
- Poudre colorée de l'exemple 3	10,0 g
- Isoparaffine	qsp 100 g

Le mode opératoire est le suivant:

On chauffe les cires à 80°C. On ajoute le talc et les pigments. On incorpore ensuite la Montmorillonite qui a été modifiée avec une substance organique et une partie de 10 l'isoparaffine. A environ 40°C, on introduit l'alcool éthylique et le reste de l'isoparaffine. On passe le tout à la broyeuse.

Ce mascara waterproof est facile à appliquer et colore les cils en brun.

EXEMPLE DE COMPOSITION 9

On prépare un mascara de composition suivante:

- Stéarate de triéthanolamine	15,0 g
- Cire d'abeilles	8,0 g
- Paraffine	3,0 g
20 - Colophane	2,0 g
- Ozokérite	10,0 g
- Parahydroxybenzoate de propyle	0,20 g
- Parahydroxybenzoate de méthyle	0,20 g
- Gomme arabique	0,50 g
- Hydrolysate de kératine	1,0 g
- Oxyde de fer noir	5,0 g
- Poudre colorée de l'exemple 2	5,0 g
- Eau	qsp 100 g

Ce mascara sous forme d'émulsion est préparé de la 30 façon suivante:

On fait fondre les cires. On incorpore les pigments. On fait chauffer la phase aqueuse contenant la gomme arabique et l'hydrolysat de kératine à la même température que la phase cireuse. On mélange les deux phases et on agite vigoureusement.

Le mascara obtenu confère aux cils une couleur bleu gris avec de légers reflets métalliques.

EXEMPLE DE COMPOSITION 10

On prépare un fard à joues sous forme de poudre compactée, de composition suivante:

	- Dioxyde de titane	10,0 g
	- Mica-titane	10,0 g
	- DC Red 30	1,2 g
	- Parahydroxybenzoate de propyle	0,2 g
	- Huile de vaseline	6,0 g
	- 2-hydroxy 4-méthoxybenzophénone vendue sous la marque de commerce UVINUL M-40 par la Société BASF	0,5 g
	- Poudre colorée de l'exemple 3	3,0 g
20	- Talc	qsp 100 g

Ce fard à joues de couleur brun orangé s'applique avec un pinceau.

EXEMPLE DE COMPOSITION 11

On prépare une poudre compacte pour le visage de composition suivante:

	- Poudre de polyéthylène	5,0 g
	- Poudre colorée de l'exemple 3	6,0 g
	- Dioxyde de titane	10,0 g
	- Mica	15,0 g
30	- Myristate d'isopropyle	1,5 g
	- Huile de vaseline	1,5 g

2105280

- | | | |
|------------|-----|-------|
| - Sorbitol | | 0,5 g |
| - Talc | qsp | 100 g |

Cette poudre de couleur beige naturel s'applique sur le visage à l'aide d'une houppette ou d'un pinceau.

EXEMPLE DE COMPOSITION 12

On prépare une composition anti-solaire contenant les constituants ci-après:

- | | | |
|----|---|-----------|
| | - Mélange d'alcool cétylstéarylique et d'alcool cétylstéarylique oxyéthyléné | |
| 10 | à 33 moles d'oxyde d'éthylène (80/20) | 7,0 g |
| | - Stéarate de glycéryle vendu sous la marque de commerce GELEOL par la Société GATTEFOSSE | 2,0 g |
| | - Alcool cétylique pur | 1,5 g |
| | - Polydiméthylsiloxane vendu sous la marque de commerce SILBIONE OIL 70047 V 300 par la Société RHÔNE POULENC | 1,5 g |
| | - Huile de vaseline | 15,0 g |
| | - p-hydroxybenzoate de butyle | 0,2 g |
| | - Poudre colorée de l'exemple 3 | 0,15 g |
| 20 | - Glycérol | 20,0 g |
| | - Imidazolidinylurée | 0,2 g |
| | - Eau déminéralisée stérilisée | qsp 100 g |

EXEMPLE DE COMPOSITION 13

On prépare une composition de maquillage des cils contenant les constituants ci-après:

- | | | |
|----|--|-------|
| | - Copolymère d'acrylates/acrylate d'alkyle en C ₈ -C ₃₀ réticulé | 0,1 g |
| | - Copolymère carboxyvinyle réticulé, vendu sous la marque de commerce CARBOPOL | |
| 30 | 940 par la Société GOODRICH CHEMICAL | 0,6 g |
| | - Triéthanolamine | 0,8 g |

- Glycérine	2,0 g
- Conservateur	0,2 g
- Octaméthyl cyclosiloxane	25,0 g
- Oxyde de fer noir	5,0 g
- Poudre colorée de l'exemple 9	5,0 g
- Eau	qsp 100 g

Les polymères sont dispersés à chaud avec les conservateurs dans l'eau pour faire un gel. La glycérine et la triéthanolamine sont ajoutées. Le pigment est dispersé dans la silicone et ajoute dans la phase gélifiée.

On obtient une émulsion gélifiée bleu marine pour le maquillage des cils.

EXEMPLE DE COMPOSITION 14

On prépare un rouge à lèvres de composition suivante:

- 2,6-di-tert-butyl-p-crésol	0,16 g
- Lanoline liquide	17,5 g
- Cire microcristalline	15,0 g
- Triglycérides d'acides caprylique et caprique	11,0 g
20 - Béhénate d'octyl glycéryl	11,0 g
- Poudre colorée de l'exemple 14	3,0 g
- Mica-titane	6,0 g
- Huile de ricin	qsp 100 g

On obtient un rouge à lèvres de couleur brun nacré.

EXEMPLE DE COMPOSITION 15

On prépare un fard à joues sous forme de poudre compactée, de composition suivante:

- Dioxyde de titane	10,0 g
- Mica-titane	10,0 g
30 - DC Red 30	1,2 g
- Parahydroxybenzoate de propyle	0,2 g

- Huile de vaseline 6,0 g
- 2-hydroxy 4-méthoxybenzophénone, vendue
sous la marque de commerce UVINUL M-40 par
la Société BASF 0,5 g
- Poudre colorée de l'exemple 13 1,0 g
- Talc qsp 100 g

Ce fard à joues de couleur brun orangé s'applique avec un pinceau.

EXEMPLE DE COMPOSITION 16

10 On prépare un fond de teint de composition suivante:

- Stéarate de glycéryle 2,2 g
- Mélange d'acides caprique et caprylique
et de triester de glycérine 15,0 g
- Oxyde de titane 10,53 g
- Oxyde de fer jaune 0,83 g
- Poudre colorée de l'exemple 5 0,14 g
- Poudre colorée de l'exemple 14 0,50 g
- Parahydroxybenzoate de méthyle 0,1 g
- 20 - Parahydroxybenzoate de propyle 0,1 g
- Conservateur 0,3 g
- 2-hydroxy 4-méthoxybenzophénone 0,5 g
- Octyldiméthyl p-aminobenzoate 0,5 g
- Silicate de magnésium et d'aluminium 1,0 g
- Triéthanolamine 1,0 g
- Carboxyméthylcellulose 0,16 g
- Sel d'aluminium du produit de réaction
de l'anhydride octénylsuccinique et de
l'amidon vendu sous la marque de commerce
- 30 DRY FLO par la Société NATIONAL STARCH 5,0 g
- Polydiméthylsiloxane cyclique, vendue sous

la marque de commerce SILBIONE OIL 70045

par la Société RHÔNE POULENC	10,0	g
- Propylèneglycol	2,0	g
- Glycérine	3,0	g
- Lauroylsarcosinate de sodium	0,6	g
- Acide stéarique	2,2	g
- Eau	qsp	100 g

Le fond de teint obtenu est beige naturel.

EXEMPLE DE COMPOSITION 17

10 On prépare un fard à paupières sous forme de poudre compactée, de composition suivante:

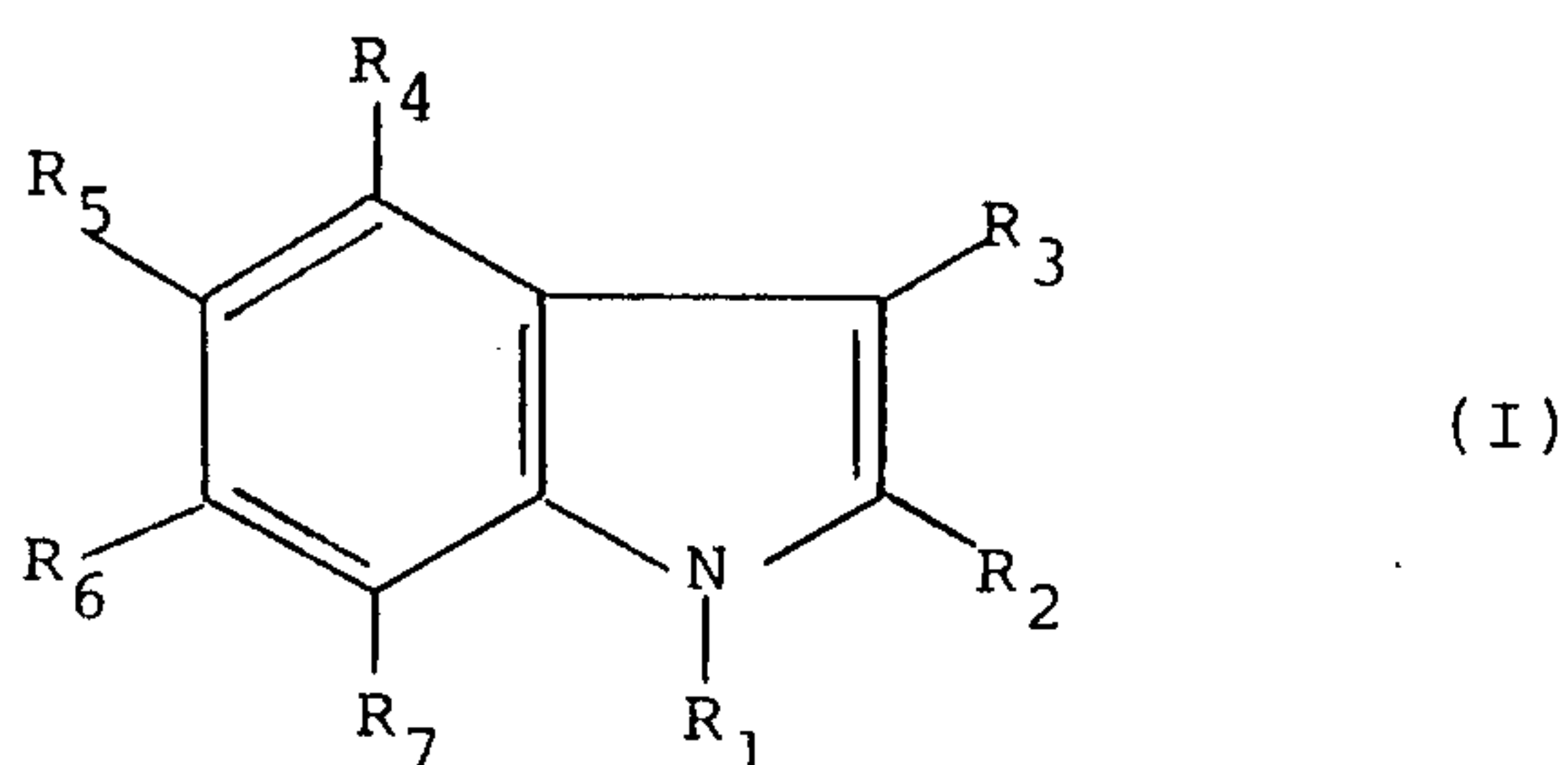
- Poudre de polyamide	15,0	g
- Polydiméthylsiloxane cyclique, vendu sous la marque de commerce SILBIONE OIL par la Société RHÔNE POULENC	9,0	g
- Agent nacrant: Mica-titane	30,0	g
- Poudre colorée de l'exemple 4	7,0	g
- Poudre colorée de l'exemple 15	6,0	g
- Talc	qsp	100 g

20 Ce fard à paupières a une couleur vert-jaune et s'applique à l'aide d'un pinceau ou d'un applicateur en mousse.

Les réalisations de l'invention, au sujet desquelles un droit exclusif de propriété ou de privilège est revendiqué, sont définies comme suit:

1. Produit sous forme de poudre constitué de particules, caractérisé par le fait que les particules sont des particules minérales non blanches et colorées à l'exclusion de l'oxyde de fer lamellaire, ayant une dimension inférieure à 200 microns et comportant dans et/ou sur les particules un pigment mélanique synthétique, formé in situ par oxydation d'au moins un composé indolique.

2. Produit selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le composé indolique répond à la formule (I):



dans laquelle:

R_1 et R_3 désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 ;

R_2 représente un atome d'hydrogène, un groupement alkyle en C_1-C_4 , un groupement carboxyle ou un groupement alcoxy(C_1-C_4)carbonyle;

R_4 et R_7 désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupement hydroxy ou un groupement alkyle en C_1-C_4 , amino, alcoxy(C_1-C_4), acyl(C_2-C_4)oxy ou acyl(C_2-C_4)amino;

R₅ désigne un atome d'hydrogène ou un groupement hydroxy, alcoxy(C₁-C₄), alkyle(C₁-C₄), halogène, amino, acyl(C₂-C₁₄)oxy, acyl(C₂-C₄)amino ou triméthylsilyloxy;

R₆ désigne un atome d'hydrogène ou un groupement hydroxy, alcoxy(C₁-C₄), amino, acyl(C₂-C₄)oxy, acyl(C₂-C₄)-amino, triméthylsilyloxy ou hydroxyalkyl(C₂-C₄)amino; ou bien

R₅ et R₆ forment, 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 un cycle carbonyldioxy;

au moins l'un des groupements R₄ à R₇ représente un groupement OZ ou NHR, un seul au plus des groupements R₄ à R₇ désignant NHR, et au plus deux des groupements R₄ à R₇ désignent OZ, dans le cas où Z désigne un atome d'hydrogène, ces groupements étant en position 5 et 6; et

au moins un des groupements R₄ à R₇ représente un atome d'hydrogène, dans le cas où un seul de ces groupements désigne un atome d'hydrogène, un seul groupement parmi R₄ à R₇ désigne alors NHR ou OZ, et les autres groupements désignent alkyle en C₁-C₄;

R désignant dans NHR un atome d'hydrogène ou un groupement acyle en C₂-C₄ ou hydroxyalkyle en C₂-C₄ et Z désignant dans OZ un atome d'hydrogène ou un groupement acyle en C₂-C₁₄, alkyle en C₁-C₄ ou triméthylsilyle; et les sels correspondants.

3. Produit selon la revendications 1, caractérisé par le fait que le composé indolique est choisi dans le groupe constitué 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-carboxy 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-carboxy 5,6-dihydroxyindole, le 4-hydroxy 5-méthylindole, le 2-carboxy 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 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-carboxy 5-méthylindole, le 6-hydroxy 2-éthoxycarbonyl-5-méthoxyindole, le 6-N- β -hydroxyéthylaminoindole, le 4-aminoindole, le 5-aminoindole, le 6-aminoindole, le 7-aminoindole, le N-méthyl 6- β -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 5,6-diacétoxyindole, le 5-méthoxy 6-acétoxyindole et le 5,6-diméthoxyindole.

4. Produit selon la revendication 3, caractérisé par le fait que le composé indolique est choisi dans le groupe constitué par le 5,6-dihydroxyindole, le 6-hydroxyindole, le 3-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 2-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 1-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 2-carboxy 5,6-dihydroxyindole et leurs mélanges.

5. Produit selon la revendication 1, caractérisé par le fait que les particules minérales colorées sont choisies dans le groupe constitué par les oxydes de fer, à l'exclusion de l'oxyde de fer lamellaire, le sulfosilicate complexe, les oxydes de chrome, les pyrophosphates d'ammonium et de manganèse et le ferricyanure de fer.

6. Produit selon la revendication 1, 2, 3, 4 ou 5, caractérisé par le fait que les particules minérales colorées ont une dimension comprise entre 0,01 et 150 microns.

7. Produit selon la revendication 1, 2, 3 ou 4, caractérisé par le fait que les particules minérales colorées sont constituées d'un pigment nacré ou interférentiel et ont une dimension comprise entre 10 et 150 microns.

8. Produit selon la revendication 1, 2, 3 ou 4, caractérisé par le fait que les particules minérales colorées sont constituées d'un sel métallique et ont une dimension comprise entre 0,01 et 5 microns.

9. Produit selon la revendication 1, 2, 3 ou 4, caractérisé par le fait que les particules minérales colorées sont constituées d'un sel métallique choisi dans le groupe constitué par les oxydes de fer, à l'exclusion de l'oxyde de fer lamellaire, les oxydes de chrome, les pyrophosphates d'ammonium et de manganèse et le ferricyanure de fer, et par le fait qu'elles ont une dimension comprise entre 0,01 et 5 microns.

A

10. Procédé de préparation d'un produit tel que défini dans la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on mélange un composé indolique et des particules minérales colorées, ayant une dimension inférieure à 200 microns, dans un milieu essentiellement non solvant des particules minérales colorées et solvant du composé indolique, et qu'on procède ensuite à la formation du pigment mélanique par oxydation du composé indolique.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé par le fait que l'oxydation s'effectue à l'air à pH alcalin.

12. Procédé selon la revendication 10, caractérisé par le fait que l'oxydation s'effectue par l'oxygène de l'air en présence d'un catalyseur métallique.

13. Procédé selon la revendication 10, caractérisé par le fait que l'oxydation s'effectue par l'addition d'au moins un agent oxydant choisi dans le groupe constitué par le peroxyde d'hydrogène, les peracides organiques et leurs persels, l'acide périodique et ses sels, les permanganates, les bichromates, l'hypochlorite de sodium, les chlorites alcalins, le ferricyanure de potassium, le persulfate d'ammonium, l'oxyde d'argent, l'oxyde de plomb, le chlorure ferrique, le nitrite de sodium, les sels de terres rares, les ortho et parabenzoquinones, les ortho et parabenzoquinones monoimines ou diimines, les 1,2 et 1,4-naphtoquinones et les 1,2 et 1,4-naphtoquinones mono- ou diimines.

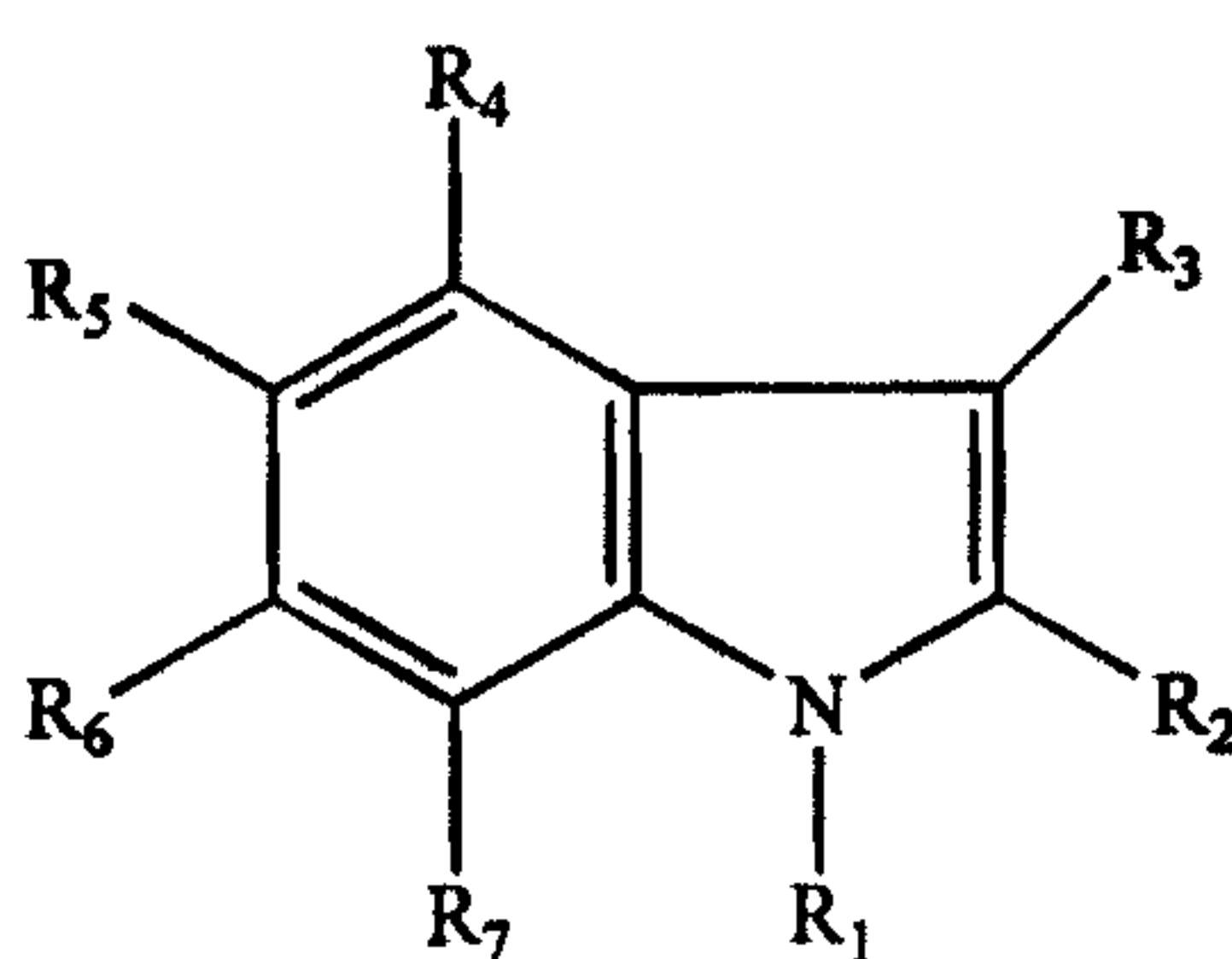
14. Procédé selon la revendication 10, caractérisé par le fait que l'oxydation s'effectue par le peroxyde d'hydrogène en milieu ammoniacal.

15. Procédé selon la revendication 10, 11, 12, 13 ou 14, caractérisé par le fait que le milieu réactionnel est constitué par de l'eau ou un mélange d'eau et d'au moins un solvant.

16. Procédé selon la revendication 10, 11, 12, 13 ou 14, caractérisé par le fait que le milieu réactionnel est constitué par un mélange d'eau et d'au moins un solvant, le solvant étant présent dans une proportion comprise entre 0,5 et 90% en poids, par rapport au poids total du mélange.

17. Procédé selon la revendication 10, 11, 12, 13 ou 14, caractérisé par le fait que le milieu réactionnel est constitué par un mélange d'eau et d'au moins un solvant choisi dans le groupe constitué par l'alcool éthylique, l'alcool propylique ou isopropylique, l'alcool tertibutylique, les alkylèneglycols, les alkyléthers d'alkylèneglycols et le lactate de méthyle.

18. Procédé selon la revendication 10, caractérisé par le fait que le composé indolique répond à la formule (I) :



(I)

dans laquelle:

R_1 et R_3 désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 ;

R_2 représente un atome d'hydrogène, un groupement alkyle en C_1-C_4 , un groupement carboxyle ou un groupement alcoxy(C_1-C_4)carbonyle;

R_4 et R_7 désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupement hydroxy ou un groupement alkyle en C_1-C_4 , amino, alcoxy(C_1-C_4), acyl(C_2-C_4)oxy ou acyl(C_2-C_4)amino;

R_5 désigne un atome d'hydrogène ou un groupement hydroxy, alcoxy(C_1-C_4), alkyle(C_1-C_4), halogène, amino, acyl(C_2-C_{14})oxy, acyl(C_2-C_4)amino ou triméthylsilyloxy;

R_6 désigne un atome d'hydrogène ou un groupement hydroxy, alcoxy(C_1-C_4), amino, acyl(C_2-C_4)oxy, acyl(C_2-C_4)amino, triméthylsilyloxy ou hydroxyalkyl(C_2-C_4)amino; ou bien

R_5 et R_6 forment, conjointement avec les atomes de carbone auxquels ils sont rattachés, un cycle méthylènedioxy éventuellement substitué par un groupement alkyle en C_1-C_4 ou alcoxy en C_1-C_4 ou un cycle carbonyldioxy;

au moins l'un des groupements R_4 à R_7 représente un groupement OZ ou NHR, un seul au plus des groupements R_4 à R_7 désignant NHR, et au plus deux des groupements R_4 à R_7 désignent OZ, dans le cas où Z désigne un atome d'hydrogène, ces groupements étant en position 5 et 6; et

au moins un des groupements R_4 à R_7 représente un atome d'hydrogène, dans le cas où un seul de ces groupements désigne un atome d'hydrogène, un seul groupement parmi R_4 à

R₇ désigne alors NHR ou OZ, et les autres groupements désignent alkyle en C₁-C₄;

R désignant dans NHR un atome d'hydrogène ou un groupement acyle en C₂-C₄ ou hydroxyalkyle en C₂-C₄ et Z désignant dans OZ un atome d'hydrogène ou un groupement acyle en C₂-C₁₄, alkyle en C₁-C₄ ou triméthylsilyle; et les sels correspondants.

19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé par le fait que le composé indolique est choisi dans le groupe constitué 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-carboxy 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-carboxy 5,6-dihydroxyindole, le 4-hydroxy 5-méthylindole, le 2-carboxy 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 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-carboxy 5-méthylindole, le 6-hydroxy 2-éthoxycarbonyl-5-méthoxyindole, le 6-N-β-hydroxyéthylaminoindole, le 4-aminoindole, le 5-aminoindole, le 6-aminoindole, le 7-aminoindole, le N-méthyl 6-β-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 5,6-diacétoxyindole, le 5-méthoxy 6-acétoxyindole et le 5,6-diméthoxyindole.

20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé par le fait que le composé indolique est choisi dans le groupe constitué par le 5,6-dihydroxyindole, le 6-hydroxyindole, le 3-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 2-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 1-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 2-carboxy 5,6-dihydroxyindole et leurs mélanges.

21. Procédé selon la revendication 10, 18, 19 ou 20, caractérisé par le fait que le composé indolique est utilisé dans une proportion en poids comprise entre 0,1 et 10% en poids, par rapport au poids total du milieu réactionnel.

22. Procédé selon la revendication 10, 18, 19 ou 20, caractérisé par le fait que le composé indolique est utilisé dans une proportion en poids comprise entre 0,5 et 7% en poids, par rapport au poids total du milieu réactionnel.

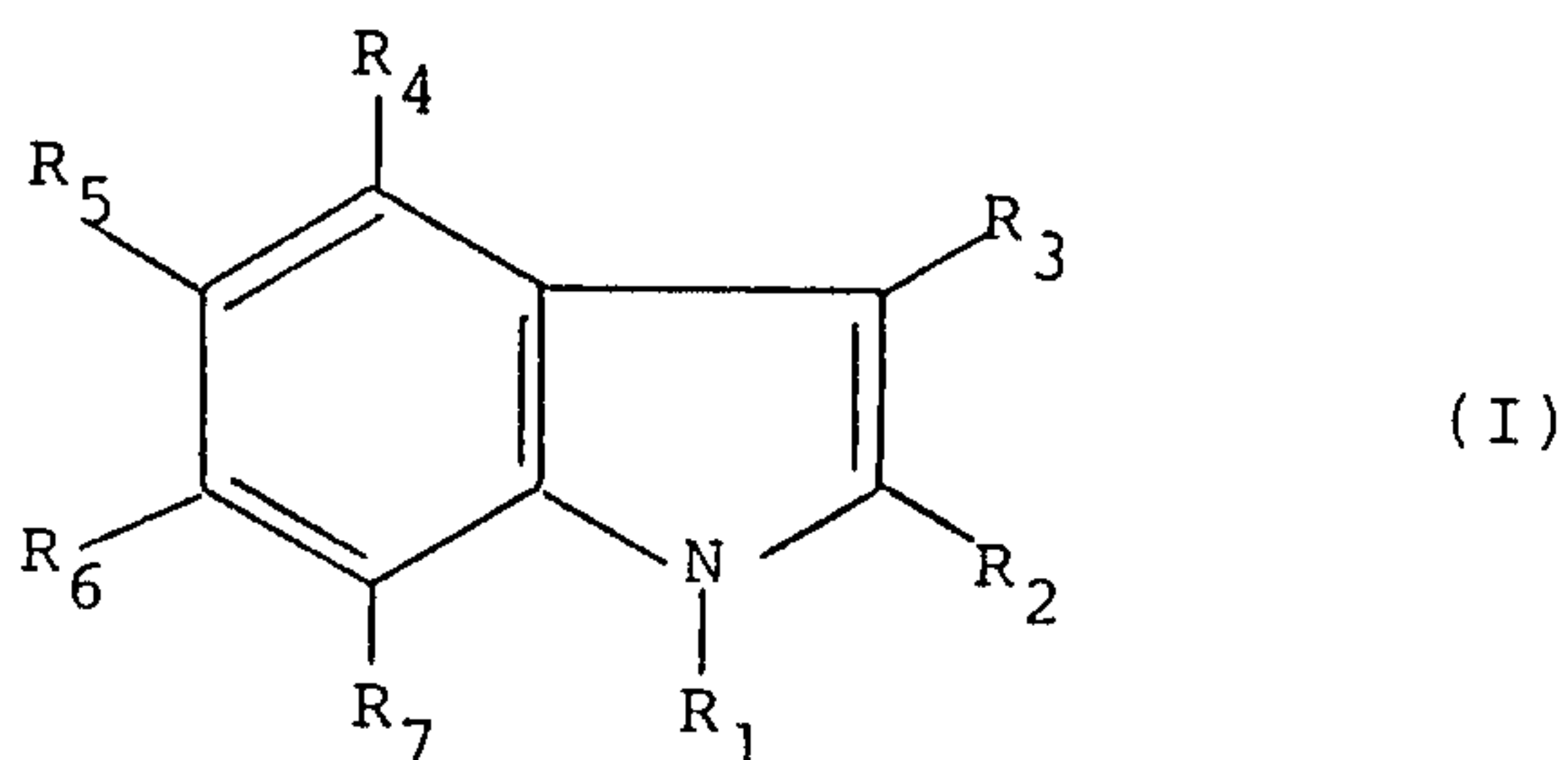
23. Procédé selon la revendication 10, caractérisé par le fait que les particules minérales colorées sont choisies dans le groupe constitué par les oxydes de fer, à l'exclusion de l'oxyde de fer lamellaire, le sulfosilicate complexe, les oxydes de chrome, les pyrophosphates d'ammonium et de manganèse et le ferricyanure de fer.

24. Procédé selon la revendication 10 ou 23, caractérisé par le fait que les particules minérales colorées sont utilisées dans une proportion comprise entre 0,05 et 70% en poids.
25. Procédé selon la revendication 10, caractérisé par le fait que pour former le pigment mélanique, on utilise un ion iodure dans une proportion comprise entre 0,07 et 4% en poids, par rapport au poids du milieu réactionnel, en observant un rapport composé indolique/ I^- compris entre 0,6 et 6.
26. Procédé selon la revendication 25, caractérisé par le fait que la proportion d'ion iodure est comprise entre 0,7 et 3% en poids et que le rapport composé indolique/ I^- est compris entre 3 et 4.
27. Procédé selon la revendication 10, caractérisé par le fait que les particules minérales colorées ont une dimension comprise entre 0,01 et 150 microns.
28. Procédé selon la revendication 10, caractérisé par le fait que les particules minérales colorées sont constituées d'un pigment nacré ou interférentiel et ont une dimension comprise entre 10 et 150 microns.
29. Procédé selon la revendication 10, caractérisé par le fait le fait que les particules minérales colorées sont constituées d'un sel métallique et ont une dimension comprise entre 0,01 et 5 microns.

A

30. Composition cosmétique, caractérisée par le fait qu'elle contient dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un produit tel que défini dans la revendication 1.

31. Composition selon la revendication 30, caractérisée par le fait que la poudre sous forme de particules minérales colorées comporte un pigment mélanique résultant de l'oxidation d'au moins un composé indolique répondant à la formule:



dans laquelle:

R_1 et R_3 désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 ;

R_2 représente un atome d'hydrogène, un groupement alkyle en C_1-C_4 , un groupement carboxyle ou un groupement alcoxy(C_1-C_4)carbonyle;

R_4 et R_7 désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupement hydroxy ou un groupement alkyle en C_1-C_4 , amino, alcoxy(C_1-C_4), acyl(C_2-C_4)oxy ou acyl(C_2-C_4)amino;

R_5 désigne un atome d'hydrogène ou un groupement hydroxy, alcoxy(C_1-C_4), alkyle(C_1-C_4), halogène, amino, acyl(C_2-C_{14})oxy, acyl(C_2-C_4)amino ou triméthylsilyloxy;

R_6 désigne un atome d'hydrogène ou un groupement hydroxy, alcoxy(C_1-C_4), amino, acyl(C_2-C_4)oxy, acyl(C_2-

C₄)amino, triméthylsilyloxy ou hydroxyalkyl(C₂-C₄)amino; ou bien

R₅ et R₆ forment, 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 un cycle carbonyldioxy;

au moins l'un des groupements R₄ à R₇ représente un groupement OZ ou NHR, un seul au plus des groupements R₄ à R₇ désignant NHR, et au plus deux des groupements R₄ à R₇ désignent OZ, dans le cas où Z désigne un atome d'hydrogène, ces groupements étant en position 5 et 6; et

au moins un des groupements R₄ à R₇ représente un atome d'hydrogène, dans le cas où un seul de ces groupements désigne un atome d'hydrogène, un seul groupement parmi R₄ à R₇ désigne alors NHR ou OZ, et les autres groupements désignent alkyle en C₁-C₄;

R désignant dans NHR un atome d'hydrogène ou un groupement acyle en C₂-C₄ ou hydroxyalkyle en C₂-C₄ et Z désignant dans OZ un atome d'hydrogène ou un groupement acyle en C₂-C₁₄, alkyle en C₁-C₄ ou triméthylsilyle; et les sels correspondants.

32. Composition selon la revendication 31, caractérisée le fait que le composé indolique est choisi dans le groupe constitué 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-carboxy 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-carboxy 5,6-dihydroxyindole, le 4-hydroxy 5-méthylindole, le 2-carboxy 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 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-carboxy 5-méthylindole, le 6-hydroxy 2-éthoxycarbonyl-5-méthoxyindole, le 6-N- β -hydroxyéthylaminoindole, le 4-aminoindole, le 5-aminoindole, le 6-aminoindole, le 7-aminoindole, le N-méthyl 6- β -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 5,6-diacétoxyindole, le 5-méthoxy 6-acétoxyindole et le 5,6-diméthoxyindole.

33. Composition selon la revendication 32, caractérisée par le fait que le composé indolique est choisi dans le groupe constitué par le 5,6-dihydroxyindole, le 6-hydroxyindole, le 3-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 2-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 1-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 2-carboxy 5,6-dihydroxyindole et leurs mélanges.

34. Composition selon la revendication 30, caractérisée par fait que les particules minérales colorées sont choisies dans le groupe constitué par les oxydes de fer, à l'exclusion de l'oxyde de fer lamellaire, le sulfosilicate complexe, les

oxydes de chrome, les pyrophosphates d'ammonium et de manganèse et le ferricyanure de fer.

35. Composition selon la revendication 30, 31, 32, 33 ou 34, caractérisée par le fait que les particules minérales colorées ont une dimension comprise entre 0,01 et 150 microns.

36. Composition selon la revendication 30, 31, 32 ou 33, caractérisée par le fait que les particules minérales colorées sont constituées d'un pigment nacré ou interférentiel et ont une dimension comprise entre 10 et 150 microns.

37. Composition selon la revendication 30, 31, 32 ou 33, caractérisée par le fait que les particules minérales colorées sont constituées d'un sel métallique et ont une dimension comprise entre 0,01 et 5 microns.

38. Composition selon la revendication 30, 31, 32 ou 33, caractérisée par le fait que les particules minérales colorées sont constituées d'un sel métallique choisi dans le groupe constitué par les oxydes de fer, à l'exclusion de l'oxyde de fer lamellaire, les oxydes de chrome, les pyrophosphates d'ammonium et de manganèse et le ferricyanure de fer, et par le fait qu'elles ont une dimension comprise entre 0,01 et 5 microns.

39. Composition selon la revendication 30, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de lotion, de lotion épaissie, de gel, de crème, de lait, de poudre, de

stick, et qu'elle est éventuellement conditionnée en aérosol sous forme de spray ou de mousse.

40. Composition selon la revendication 30, caractérisée par le fait qu'elle est destinée à être utilisée pour le maquillage de la peau, des cheveux, des ongles, des cils et des sourcils, et qu'elle se présente sous forme liquide, solide ou pâteuse, anhydre ou aqueuse.

41. Composition selon la revendication 30, caractérisée par le fait qu'elle est destinée à la protection de l'épiderme humain contre les rayonnements solaires UV, et qu'elle se présente sous forme de suspension ou de dispersion dans des solvants ou des corps gras, ou sous forme d'émulsions, de pommades, de gels, de bâtonnets solides ou de mousses aérosols.

42. Composition selon la revendication 30, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre au moins un adjuvant cosmétiquement acceptable choisi dans le groupe constitué par les corps gras, les solvants organiques, les silicones, les épaississants, les adoucissants, les tensio-actifs, les filtres solaires, les agents anti-mousses, les agents hydratants, les parfums, les conservateurs, les agents anti-oxydants, les charges, les séquestrants, les agents de traitement, les propulseurs, les agents alcalinisants ou acidifiants et les pigments que le pigment mélanique.

43. Composition selon la revendication 42, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre au moins un nanopigment d'oxyde métallique enrobé ou non enrobé, choisi dans le

groupe constitué par les oxydes de titane, de zinc, de cérium et de zirconium, et ayant un diamètre moyen inférieur à 100 nm.

44. Composition selon la revendication 43, caractérisée par le fait que le nanopigment a un diamètre moyen compris entre 5 et 50 nm.

45. Composition selon la revendication 30, 31, 32, 33, 34, 39, 40, 41, 42, 43 ou 44, caractérisée par le fait que la poudre sous forme de particules minérales colorées comportant le pigment mélanique est présente dans une concentration comprise entre 0,05 et 35% en poids, par rapport au poids total de la composition.

46. Composition selon la revendication 30, 31, 32, 33, 34, 39, 40, 41, 42, 43 ou 44, caractérisée par le fait que la poudre sous forme de particules minérales colorées comportant le pigment mélanique est présente dans une concentration comprise entre 0,1 et 20% en poids, par rapport au poids total de la composition.

47. Utilisation du produit tel que défini dans la revendication 1, 2, 3, 4 ou 5, dans la protection de l'épiderme humain.

48. Utilisation du produit tel que défini dans la revendication 1, 2, 3, 4 ou 5, dans des produits de maquillage de la peau, des cheveux, des ongles, des cils ou des sourcils.

A